

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice DAILLER

Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse :

**PHOTOCONDUCTIBILITÉ ET PHOTOCOLORATION
DU FLUOROGERMANATE DE MAGNÉSIUM**

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Avril 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. G. DEJARDIN	Président
J. JANIN	} Examinateurs
S. TEICHNER	

1963

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Maurice DAILLER

Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse :

**PHOTOCONDUCTIBILITÉ ET PHOTOCOLORATION
DU FLUOROGERMANATE DE MAGNÉSIUM**

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Avril 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. G. DEJARDIN	Président
J. JANIN	} Examineurs
S. TEICHNER	

1963



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

--oOo--

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri,

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA
JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle

MM. PAVANS de CECCATTY
DUFAY Maurice
MERLIN
FRAISSE

Zoologie
Physique de l'Atmosphère
Chimie analytique
Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM. GAUME
PHILBERT
COHEN-ADAD
DEPRAZ
FERON
LAFORGUE
DAVID Louis
GAUTHIER Jean
LEGAY
UZAN
CHENEVOY

Physique
Physique Nucléaire
Chimie
Physique Nucléaire
Mathématiques
Physique
Géologie générale
Chimie
Zoologie expérimentale S. P. C. N.
Physique S. P. C. N.
Géologie appliquée

Maîtres de Conférences

Mle MAITROT
MM. CHANEL
ASCH
GINET
MAURY
MICHEL
Mme ERICSON
GEVIN
PONASSE
MARTEL
CHERY
LEFEBVRE
d'INCAN
PERNET
Mle GAUTHERON
BERGEON
MATHIEU
LUBET
DUCET
ERBEIA
DESCOTES
PICARD
LEMOIGNE

Physique
Psychophysiologie
Physique
Zoologie
Mathématiques
Minéralogie
Physique Générale
Géologie générale
Mathématiques
Mécanique
Physique
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Chimie Biologique
Physique C. S. U.
Mécanique des Fluides
Physiologie
Biologie végétale
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller administratif

M. BURNET

A MON MAITRE .

Monsieur le Professeur G. DEJARDIN

Directeur de l'Institut de Physique Générale

de l'Université de Lyon

A MON MAITRE .

Monsieur le Professeur J. JANIN

Que tous deux trouvent ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MA FEMME

INTRODUCTION

Dans ce travail exécuté à l'Institut de Physique générale de la Faculté des Sciences de LYON, nous avons étudié l'accroissement de la photoconductibilité, la formation de centres colorés et le dégagement d'oxygène provoqués par l'irradiation ultraviolette sous vide du Fluorogermanate de magnésium. L'étude expérimentale de ces phénomènes fait l'objet des trois premières parties de cette thèse, et un essai d'interprétation est proposé dans la quatrième.

Chacun des trois phénomènes a été étudié séparément. Si le dispositif permettant la mesure des photocourants existait déjà au laboratoire, il nous a fallu par contre, réaliser nous-mêmes l'enceinte destinée à produire la coloration des échantillons et le dispositif au moyen duquel a été mis en évidence le dégagement d'oxygène. La description de ces dispositifs fait l'objet du premier chapitre de chacune des trois parties consacrées à l'étude de ces phénomènes.

Nous avons également examiné l'influence du manganèse, introduit comme activateur dans le fluorogermanate de magnésium, sur la photoconductibilité du produit et sur son spectre d'absorption.

Le fluorogermanate de magnésium sans activateur se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, par contre, lorsqu'il est activé par le manganèse il devient jaune, cette coloration étant d'autant plus marquée que la concentration en manganèse est plus élevée. Les échantillons étudiés nous ont été fournis gracieusement par la Société C.P.V. que nous remercions très vivement.

Nous remercions également Monsieur le Professeur TEICHNER, qui a bien voulu mettre à notre disposition une balance de Mac Bain et nous faire l'honneur de participer à notre Jury de thèse.

Nous remercions aussi Monsieur JUILLET qui a effectué lui-même les mesures de photodésorption à l'aide de la balance de Mac Bain. Enfin nous ne saurions oublier le climat empreint d'une grande sympathie qu'ont su créer tous nos camarades de laboratoire.

PREMIERE PARTIE

-O-O-

ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIBILITE

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les mesures de photoconductibilité ont été effectuées au moyen d'un dispositif réalisé au laboratoire, qui a déjà permis l'étude d'un certain nombre de produits luminescents faiblement photoconducteurs. Ce dispositif et la technique opératoire ont fait l'objet de publications antérieures (1) (2).

Comme dans tout montage destiné à des mesures de photoconductibilité, nous distinguons les organes suivants :

1°) Le condensateur de mesure :

Nous désignons ainsi le dispositif permettant de soumettre l'échantillon à une tension donnée sous une irradiation convenable. Il est placé à l'intérieure d'une enceinte en pyrex appelée conventionnellement "cellule de mesure" (fig. 1). La forme de cette dernière a, en particulier, été choisie de façon à réduire au maximum les courants parasites ; toutefois afin de les rendre pratiquement négligeables, nous avons recouvert les parois intérieures d'un film de "Silicone Rhodorsil 240".

Le matériau constituant les électrodes doit remplir une double condition : posséder un seuil photoélectrique de courte longueur d'onde et résister à l'attaque des phosphors, c'est pourquoi des électrodes en laiton nickelé ont-elles été choisies.

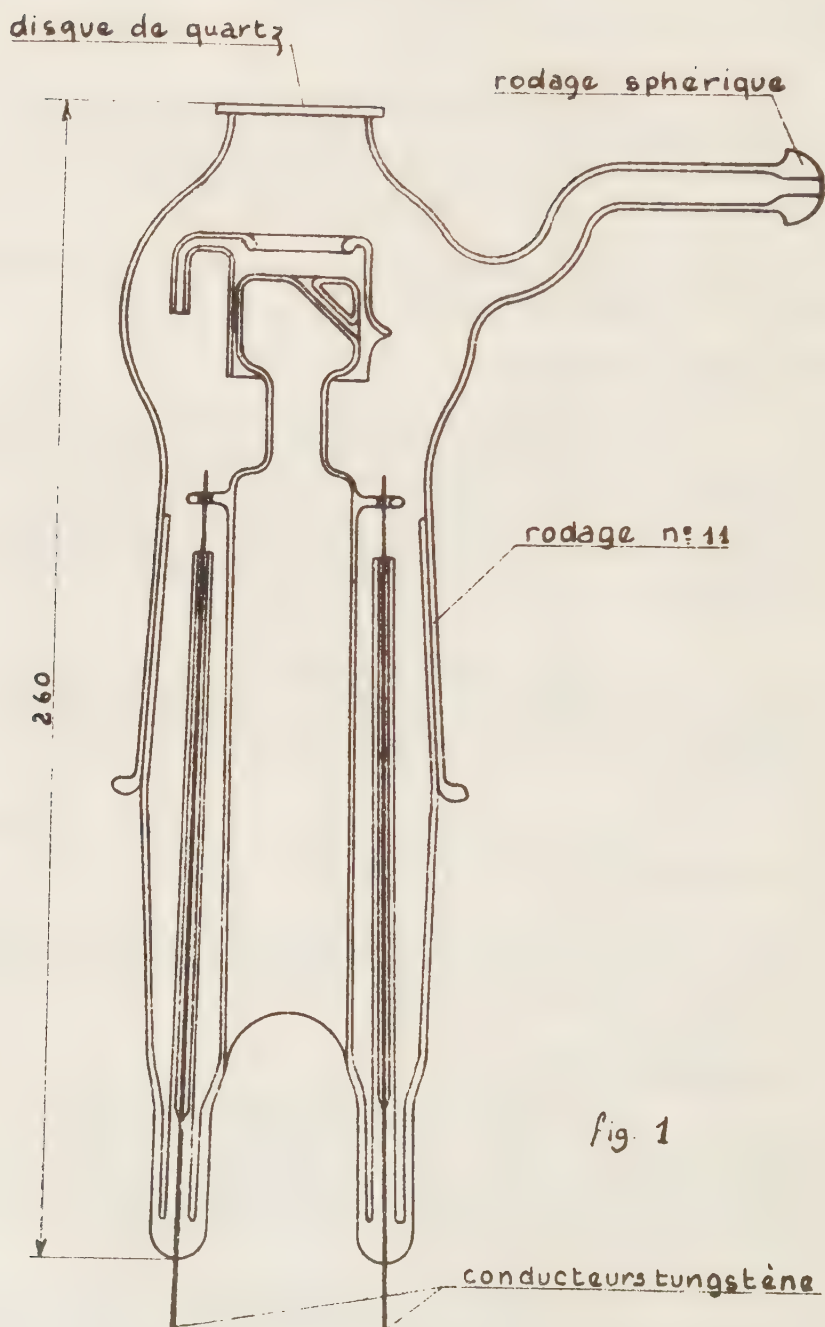
La figure 2 représente une coupe du condensateur de mesure, la "grille" constituant l'électrode supérieure.

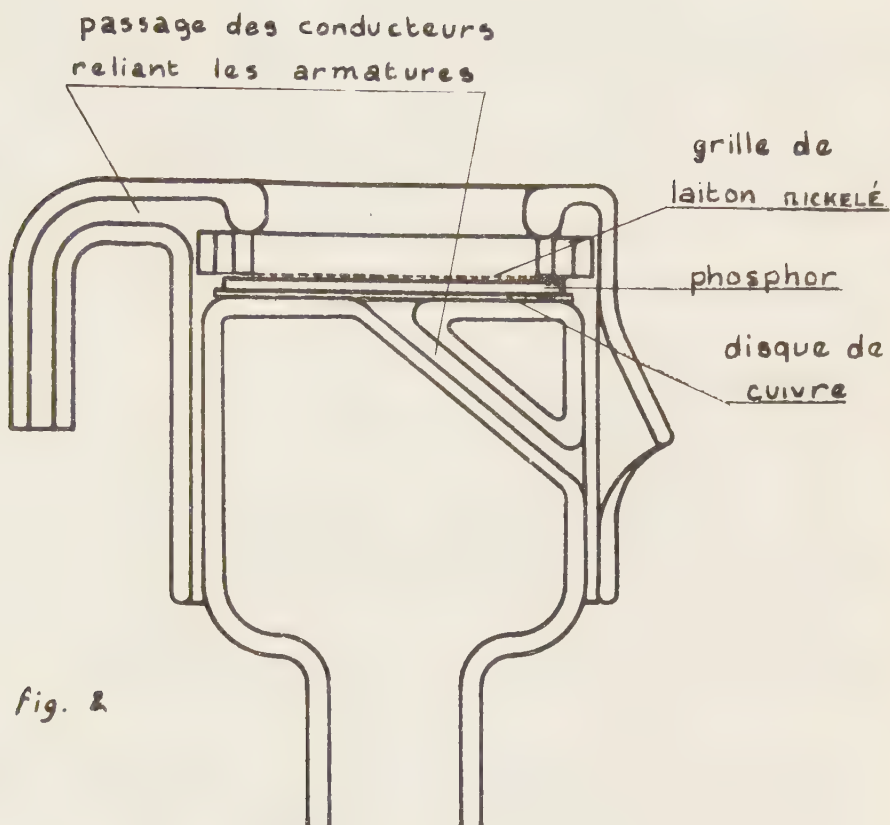
Une pompe à deux étages Edwards 25.150 relayée par une pompe à diffusion d'huile⁻⁴, maintient dans la cellule de mesure, une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg.

2°) Montage électrométrique :

La valeur des courants de très faible intensité à mesurer, est déterminée à partir de la différence de potentiel qu'ils créent aux bornes d'une résistance de $10^{12} \Omega$, insérée dans le circuit de la grille de commande d'un tube électromètre. Cette résistance qui a été contrôlée au laboratoire a une valeur pratiquement constante entre 80 mV et 100 Volts (fig. 3) (3).

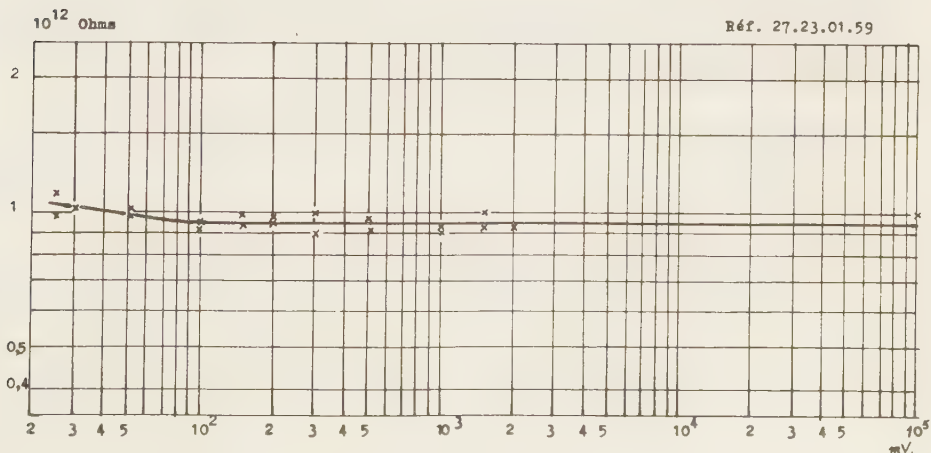
Le tube électromètre est un électromètre double Mazda 6196, qui possède un seul filament, et qui est monté en pont, conformément au schéma de la fig. 4. L'influence des fluctuations de l'émission thermoïonique se trouve ainsi fortement réduite.





COUCHE CARBONE (C.S.F.) Valeur nominale $10^{12} \Omega$

Figure : 3



L'alimentation du tube comporte :

- pour le chauffage du filament, des accu -piles Hydra 2 V 45 AH insulfatables.
- pour la haute tension et la polarisation, des piles sèches.

La stabilité est satisfaisante une à deux heures après la mise en fonctionnement et la dérive est inférieure à 100 mV en 24 heures.

Les caractéristiques du montage sont les suivantes :

- Tension appliquée à la substance : de 9 à 280 Volts,

- Résistance de grille $\rho = 10^{12} \Omega$

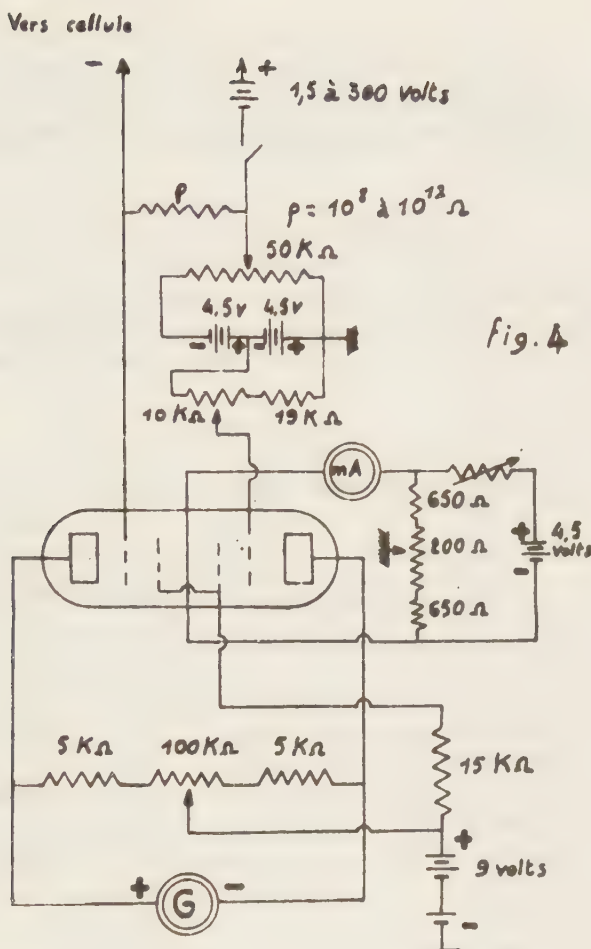
- Amplification du courant : 10^7

- Pente du tube : $\frac{\text{Amplification}}{\text{Résistance } \rho} = 10^{-5} \text{ A/V}$

Un galvanomètre A.O.I.P. G-225 permet de mesurer le courant dans le circuit de sortie du tube. Comme sa valeur peut être comprise entre 10^{-15} et 10^{-12} A, nous avons dû tenir compte de l'erreur qu'entraîne la courbure de la caractéristique du tube électromètre. Ainsi avons-nous tracé pour chaque sensibilité de l'appareil de mesure, la courbe représentant le courant qui le traverse en fonction de la tension appliquée aux bornes de la résistance ρ .

En raison de l'évolution des piles de polarisation au cours des mesures, on est amené à modifier la résistance des potentiomètres du circuit fixant le potentiel de la grille de contrôle, de telle manière que le point de fonctionnement du tube demeure fixe. Dans ces conditions, les courants à mesurer peuvent être déduits directement des courbes d'étalonnage qui ont été construites.

L'électromètre et la cellule sont disposés à l'intérieur d'un caisson étanche climatisé, dont le poids élevé réduit considérablement l'influence des vibrations qui entraîneraient notamment un effet microphonique du tube électromètre. Un blindage soigneusement mis à la terre protège le dispositif des perturbations électromagnétiques et électrostatiques extérieures.



SOURCES DE RADIATIONS

- Les premiers essais de photoconductibilité ont été effectués à l'aide d'un tube à vapeur de mercure à basse pression et à faible densité de courant fournissant principalement les raies de résonance 2537 Å et 1850 Å.

L'éclairement énergétique de la couche est alors de $1,4 \mu \text{ W/cm}^2$ environ pour la radiation 2537 Å et de $0,6 \mu \text{ W/cm}^2$ environ pour la radiation 1850 Å (4).

- La totalité des mesures qui ont suivi ont été effectuées à l'aide d'un brûleur H.P.K. Philips de 125 W à enveloppe de quartz.

Suivant les cas, le brûleur est placé à 20 cm ou à 35 cm de l'échantillon. A partir de la répartition spectrale énergétique fournie par le constructeur, nous avons calculé, pour les différents domaines spectraux, une valeur approximative de l'éclairement énergétique de l'échantillon dont la surface utile est de 171 mm².

Les valeurs de ces éclairagements énergétiques, qui ont été calculées en tenant compte de la courbe de transmission des filtres utilisés, sont portées tableau I. Nous désignons les éclairagements énergétiques par $E_{\lambda \leq 3650 \text{ Å}}$, lorsque la poudre reçoit seulement des radiations de longueur d'onde inférieure ou égale à 3650 Å et par E_T lorsqu'on utilise le rayonnement total du brûleur.

Tableau I

Filtres	limite :	brûleur placé à 20 cm de	:	brûleur placé à
	inférieure :	l'échantillon	:	35 cm de l'échantillon
	de la :		:	
	bande : $E_O (\lambda \leq 3650 \text{ Å})$ ° W/cm ² :	E_T W/cm ² :	:	$E_1 (\lambda \leq 3650 \text{ Å})$ ° W/cm ²
	passante :		:	
Vycor	2200 Å	0,0025	0,0048	0,0012
Corex D	2600 Å	0,0015	0,0036	0,0007
Corning 0160	3000 Å	0,0011	0,0033	0,0005
Corning 7380	3450 Å	0,0004	0,0027	0,0002
Wratten 2B	3900 Å		0,0021	
Verre jaune de Bagneaux	4600 Å		0,0013	
Brûleur nu		0,0028	0,0053	0,0013

Afin de faire varier l'éclairement énergétique de la couche sans modifier la composition spectrale du rayonnement, on intercale sur le trajet du faisceau, des grilles de laiton. Ces dernières, qui sont numérotées de I à IV, jouent le rôle d'écrans sensiblement neutres ; leurs facteurs de transmission sont respectivement de 41 % , 18 % , 8 % et 3,5 % .

CHAPITRE II

PHENOMENES DE SENSIBILISATION ET DE DESENSIBILISATION -

DEFINITIONS

- Nous appellerons photocourant la différence entre la valeur maximale du courant obtenu sous irradiation et le courant d'obscurité : nous le représenterons dans ce qui suit par I .

- Nous désignerons sous le nom de courant de polarisation I' le courant, de sens opposé à celui du photocourant, qui se produit sous irradiation sans tension appliquée (les électrodes étant reliées par l'intermédiaire de la résistance p).

I - PHOTOCONDUCTIBILITE D'UNE COUCHE VIERGE

Dans nos premiers essais, les couches de fluorogermanate de magnésium étaient déposées par sédimentation dans l'alcool méthylique R.P. et séchées à l'air libre. Si, avant la première mise sous tension, la couche était irradiée au moyen du tube à vapeur de Hg B.P., on observait une polarisation persistante. Aussi les mesures de photocourant étaient-elles peu cohérentes, et les résultats différaient notablement d'une couche à l'autre. Bien qu'en remplaçant la source B.P. par un brûleur H.P.K. 125 (Philips), le photocourant ait augmenté légèrement, ce dernier restait toujours inférieur à 10^{-13} A sous une tension de 70 Volts.

On a obtenu des résultats beaucoup plus reproductibles avec des couches préparées en réduisant la vitesse d'évaporation de l'alcool lors de la sédimentation. Ce procédé permet d'obtenir une surface plus uniforme et par suite un meilleur contact : grille-phosphor. Lorsqu'on soumet une telle couche au rayonnement total du brûleur, la polarisation initiale se manifeste par un courant dont l'intensité passe par un maximum au bout de quinze secondes et tend vers zéro après quelques minutes d'irradiation. L'intensité maximale de ce courant est de l'ordre de 10^{-13} A.

Sous une tension de 70 Volts, le photocourant est alors de l'ordre de quelques 10^{-13} A.

Malgré cette amélioration, une étude des propriétés photoconductrices du produit est difficile à effectuer car le passage du photocourant engendre une polarisation de l'échantillon qu'il est impossible de détruire par les procédés habituels de dépolarisation (application d'une tension inverse et irradiation).

Propriétés

Les courants d'obscurité, dont la valeur exacte ne peut être obtenue qu'au bout de plusieurs heures après l'application de la tension, sont de l'ordre de quelques 10^{-14} A. sous 70 Volts. Le courant observé lors de l'application de la tension est plus élevé, mais il décroît très rapidement durant les cinq premières minutes, et il tend au bout d'une vingtaine de minutes vers une valeur qui est suffisamment stable pour permettre la mesure du photocourant.

Une étude spectrale faite sous une tension de 70 Volts, le brûleur étant placé à 35 cm de l'échantillon, montre que dans ces conditions, les radiations de longueur d'onde supérieure à 3000 Å n'excitent pas la photoconductivité de l'échantillon. Ainsi sur l'une des couches examinées, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau II).

Tableau II

Filtres	:	photocourants
Corning 0160	:	0
Corex D	:	$0,60 \cdot 10^{-15}$ A
Vycor	:	$2,17 \cdot 10^{-13}$ A
Rayonnement total du brûleur	:	$8,45 \cdot 10^{-13}$ A
	:	

Ainsi le fluorogermanate de magnésium se présente comme un matériau très peu photoconducteur.

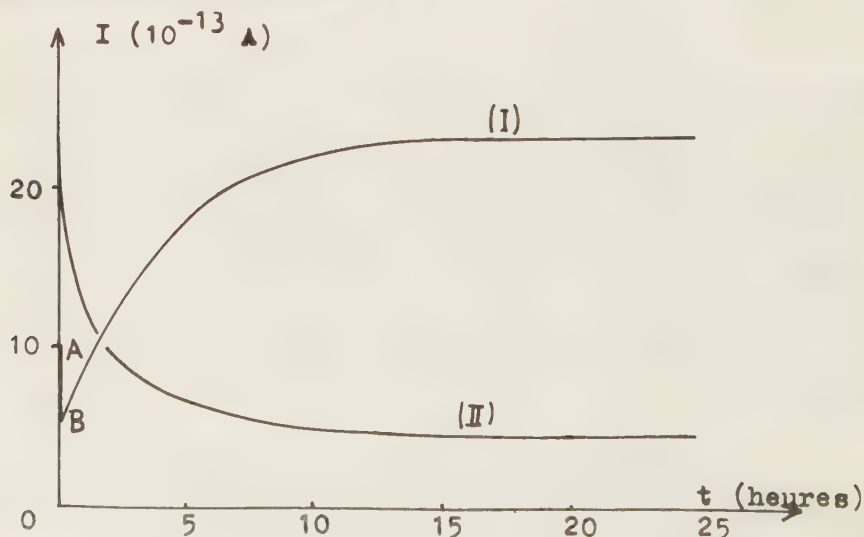


Figure : 5 - sensibilisation (courbe I) et désensibilisation (courbe II) en fonction du temps.

II - PHENOMENES DE SENSIBILISATION ET DE DESENSIBILISATION

Dans l'étude des phénomènes décrits dans ce chapitre, les photocourants sont mesurés sous une tension de 70 Volts en exposant la couche au rayonnement du brûleur nu placé à 35 cm de l'échantillon afin de ne pas le soumettre à des flux trop intenses. Par contre, les irradiations de longue durée sont effectuées en plaçant le brûleur à 20 cm de la couche de manière à accroître l'éclairement énergétique de cette dernière.

A - Sensibilisation de la couche

La couche placée dans le vide (pression résiduelle d'air comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} mm Hg) est soumise au rayonnement total du brûleur, sans tension appliquée ; les électrodes sont alors reliées par l'intermédiaire de la résistance $\rho = 10^{12} \Omega$. On constate que cette irradiation préalable exalte considérablement la photoconductibilité du produit ; sa conductibilité d'obscurité ne se trouvant pas sensiblement modifiée (5 - 6 - 7). L'accroissement du photocourant qui s'accompagne d'une diminution de son temps d'établissement t_e , est très rapide durant les 10 premières heures d'irradiation et il tend ensuite vers une limite qui est obtenue au bout d'une vingtaine d'heures. Au-delà, il ne se produit plus de variation appréciable du photocourant.

Le photocourant fourni par la couche, dont la valeur était primitivement comprise entre 3 et $8 \cdot 10^{-13}$ A, est après cette opération de l'ordre de 2 à $3 \cdot 10^{-12}$ A. Quant à son temps d'établissement, il est passé de quelques minutes à 15 secondes environ. L'état final de la couche, que nous appellerons état de sensibilisation totale, est stable. Il permet l'étude des propriétés photoconductrices du produit, car il est maintenant possible de détruire, par les procédés habituels (1 - 2) la polarisation engendrée par le passage du photocourant.

L'interposition de filtres entre la couche et le brûleur montre que seules les radiations dont la longueur d'onde est inférieure ou égale à 3650 Å sont responsables de cette sensibilisation de l'échantillon.

Remarque :

Lorsqu'au cours de la sensibilisation, le photocourant atteint le domaine de saturation, une irradiation prolongée de la couche ne modifie plus sensiblement son intensité ; en revanche le temps d'établissement diminue progressivement jusqu'à sa valeur limite d'équilibre.

B - Désensibilisation

Inversement, il est possible de faire disparaître la sensibilisation de la couche, en l'exposant au rayonnement total du brûleur pendant une vingtaine d'heures, dans l'air à la pression atmosphérique, sans tension appliquée. Les électrodes sont reliées, comme précédemment, par l'intermédiaire de la résistance de $\rho = 10^{12} \Omega$.

On constate que le photocourant décroît très rapidement pendant les premières heures d'irradiation, et tend vers une limite qui n'est obtenue qu'au bout d'une vingtaine d'heures. Cette valeur limite est différente du photocourant fourni par la couche vierge ; elle est au moins deux fois plus faible et son temps d'établissement se trouve augmenté de plusieurs minutes. L'intensité I du photocourant et la valeur du temps t obtenues après désensibilisation de l'échantillon, sont les mêmes que celles que donne une couche vierge si on l'irradie préalablement dans l'air pendant 20 heures environ : nous désignerons cet état sous le nom d'état de désensibilisation totale. Notons d'ailleurs que ce traitement a pour effet de supprimer la polarisation initiale de l'échantillon.

L'utilisation de filtres interposés entre le brûleur nu et la couche, montre que toutes les radiations ultraviolettes et visibles participent à la désensibilisation de l'échantillon.

Nous avons représenté (fig. 5) les courbes de variations du photocourant au cours de ces différents traitements. Les deux points A et B de l'axe des ordonnées correspondent respectivement au photocourant fourni par la couche vierge et à celui que donne la même couche irradiée pendant 20 heures dans l'air à la pression atmosphérique. La courbe (I) tracée à partir du point B représente l'augmentation du photocourant au cours de la sensibilisation et la courbe II, la diminution du photocourant pendant la désensibilisation.

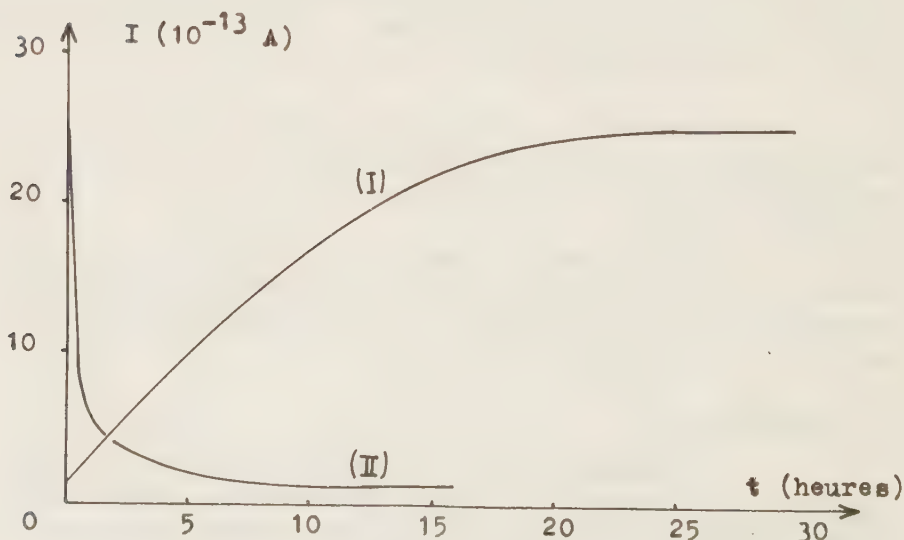


Figure : 6 - Etude en fonction du temps, de la sensibilisation (courbe I) et de la désensibilisation (courbe II) du Fluorogermanate de magnésium activé par 0,4 % de manganèse.

Il est possible de répéter indéfiniment les opérations de sensibilisation et de désensibilisation. Les deux phénomènes se produisent toujours suivant les mêmes lois et les états extrêmes obtenus dans les différentes expériences correspondent sensiblement aux mêmes valeurs du photocourant.

Influence du manganèse

Le fluorogermanate de magnésium activé par 0,4 % de manganèse présente le même phénomène de polarisation initiale et le photocourant, s'il est mesuré dans les mêmes conditions, est sensiblement identique à celui du produit non activé. Toutefois dans le cas présent, le temps d'établissement du photocourant est un peu plus long.

Il est possible, comme pour le produit non activé, d'augmenter le photocourant par irradiation sous vide de l'échantillon. On constate que le photocourant augmente tout d'abord rapidement durant les premières heures, pour tendre vers une pseudo saturation au bout de 25 heures d'irradiation. Le photocourant est alors de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-12}$ A. Toutefois si l'on continue à irradier l'échantillon, on observe une nouvelle augmentation du photocourant, et c'est seulement après une seconde irradiation d'environ 80 heures qu'il atteint réellement une limite, comprise entre 2 et $3 \cdot 10^{-12}$ A. A partir de cet instant, toute irradiation sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, n'a plus aucun effet sur l'intensité du photocourant ; la couche doit être considérée comme totalement sensibilisée.

Inversement, si l'on soumet la couche ainsi sensibilisée à une irradiation dans l'air à la pression atmosphérique, le photocourant diminue rapidement durant les premières heures pour tendre vers une limite au bout de 10 heures d'irradiation. Le photocourant ainsi obtenu est beaucoup plus faible que celui de la couche vierge (réduction dans un rapport voisin de 6), et son temps d'établissement est beaucoup plus élevé (de l'ordre de 10 minutes). Cet état de désensibilisation est le même que celui obtenu par irradiation de la couche vierge dans l'air, pendant 20 heures.

La couche ayant été successivement sensibilisée puis désensibilisée, il est possible de la sensibiliser à nouveau ; on constate alors que le photocourant croît rapidement durant les 15 premières heures d'exposition pour tendre vers une limite au bout de 25 heures d'irradiation. L'état obtenu est alors l'état de sensibilisation totale de la couche (courbe I. Fig. 6).

Les opérations de sensibilisation et de désensibilisation peuvent ensuite être répétées indéfiniment, les lois de variation sont identiques d'un essai à l'autre, et les états extrêmes obtenus correspondront toujours sensiblement aux mêmes valeurs du photocourant.

Comme dans le cas du fluorogermanate de magnésium non activé, l'interposition de filtres entre le brûleur et l'échantillon montre que seules les radiations de longueur d'onde inférieure ou égale à 3650 Å sont responsables du phénomène de sensibilisation, alors que toutes les radiations ultraviolettes et visibles émises par le brûleur participent à la désensibilisation.

CONCLUSION :

L'étude préliminaire, dont les résultats viennent d'être présentés, conduit à penser que l'oxygène de l'air joue un rôle essentiel dans le double phénomène de sensibilisation et de désensibilisation de la photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium, car l'oxygène est le seul élément commun au fluorogermanate et à l'air. On sait de plus qu'un effet analogue, attribué à l'oxygène, mais ne conduisant pas à un état stable est observé sous irradiation, sur l'oxyde de zinc (8).

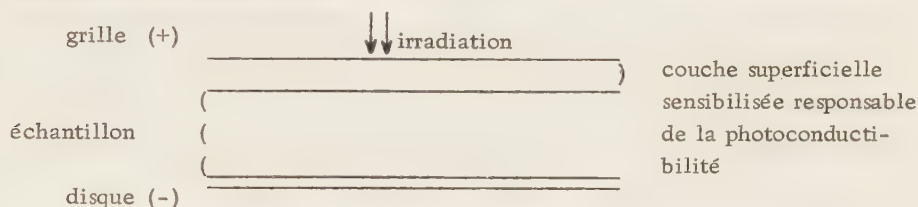


CHAPITRE III

PROPRIETES DE LA COUCHE SENSIBILISEE

I - MECANISME DU PASSAGE DU PHOTOCOURANT

L'irradiation responsable de la sensibilisation n'affecte que la couche superficielle du phosphor qui donne naissance au photocourant, le volume de l'échantillon n'est pas modifié par suite la couche n'est pas homogène mais se présente sous l'aspect suivant :



- Etude du photocourant en fonction du temps :

L'intensité I_t du courant obtenu sous excitation présente un maximum très aigu et tend vers zéro au bout d'une dizaine de minutes. Cette variation du photocourant pendant l'établissement et les trois premières minutes de la décroissance est assez bien représentée par une loi de la forme :

$$I_t = I_1 t e^{-t/\tau}$$

où I_1 et τ sont des constantes. La valeur de τ qui est en général différente pour l'établissement et pour la décroissance dépend essentiellement de l'intensité maximale I du photocourant.

Tout se passe comme si, sous irradiation, il y avait création d'une tension opposée à celle (V) appliquée à l'échantillon (9). En effet, si on irradie l'échantillon, la tension V étant supprimée et les électrodes reliées par l'intermédiaire de la résistance ρ , on observe un courant de sens contraire à celui du photocourant, que nous appellerons courant de polarisation. L'intensité de ce courant est considérée comme caractérisant l'état de polarisation de la substance (10).

L'établissement de la polarisation engendrée par le passage du photocourant, s'effectue suivant une loi de la forme (11)

$$I'_t = I'_O (1 - A e^{-t/\tau})$$

où I'_t représente la valeur du courant de polarisation à un instant t quelconque. Cette loi d'établissement de la polarisation est en accord avec celle obtenue par H. KALLMANN et B. ROSENBERG (12) sur d'autres substances.

La figure 7 représente les variations du photocourant I_t et du courant de polarisation I' en fonction du temps. Ces courbes ont été obtenues sur une couche peu photoconductrice qui, pour une telle étude, présente l'avantage de fournir des photocourants dont le temps d'établissement est relativement long.

Interprétation :

Pour expliquer le phénomène de déclin du photocourant sous excitation, on doit admettre qu'un seul porteur est mobile et qu'il ne peut être remplacé à l'électrode correspondante (13).

Etant donné la configuration de la couche et les caractéristiques du phénomène de sensibilisation, à savoir augmentation de l'intensité du photocourant et diminution de son temps d'établissement, on est amené à supposer que les porteurs mobiles sont les électrons. Par suite, le passage du photocourant aura pour effet d'enlever des électrons de la couche superficielle (sensibilisée) et de créer des charges positives localisées qui seraient responsables de la polarisation.

- Procédés de dépolarisation

La polarisation engendrée par le passage du photocourant est une polarisation persistante qui ne s'affaiblit que très lentement au cours du temps. Il a donc fallu faire appel à une méthode de dépolarisation. L'une de ces méthodes est celle proposée par J. JANIN et L. COTTON (1 - 2) et L. COTTON (2). Si le photocourant a été mesuré sous la tension V , on applique la tension $-V$ et on irradie la substance par le rayonnement total du brûleur pendant un temps sensiblement égal au temps d'établissement du photocourant.

Il faut noter que l'application, à l'obscurité, de la tension V , ne produit aucune polarisation de l'échantillon. En conséquence, le temps d'application de la tension $-V$ avant l'irradiation peut être pris très court par rapport à celui pendant lequel est appliquée la tension V .

Une autre méthode consiste à soumettre l'échantillon à une irradiation prolongée (environ 1 heure) sans tension appliquée. Ce dernier, procédé, peu pratique pour l'étude normale du phosphor a été, en revanche, utilisé dans l'étude des phénomènes de sensibilisation et de désensibilisation.

II - DECLIN DU PHOTOCOURANT

La loi du déclin du photocourant I_t à l'instant t est sensiblement de la forme :

$$I_t = I e^{-t/\tau}$$

Dans cette expression, les temps sont comptés à partir de l'instant où le rayonnement excitateur est supprimé. Les valeurs de τ comprises entre 30 et 55 secondes dépendent essentiellement de l'intensité maximale I du photocourant, et de la couche considérée. Par contre, cette constante de temps τ est pratiquement indépendante de l'état de sensibilisation de la couche. La variation observée, de l'ordre de la seconde, est nettement inférieure à la précision des mesures.

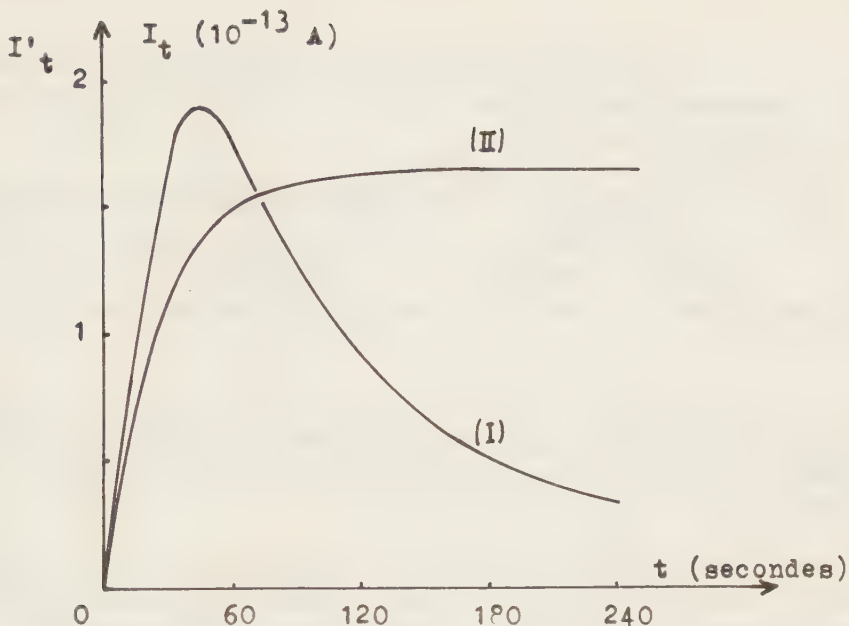


Figure : 7 - Variations du photocourant I_t (courbe I) et du courant de polarisation I'_t (courbe II) en fonction du temps.

III - ETUDE DU PHOTOCOURANT EN FONCTION DE LA TENSION

Les caractéristiques $I = f(V)$, étudiées dans le domaine 9 - 280 Volts, peuvent être représentées par une expression de la forme $I = K V^n$ (11) dans laquelle n prend 2 valeurs distinctes suivant le domaine des tensions appliquées. La valeur de n pour les faibles tensions est toujours supérieure à celle qui correspond aux tensions plus élevées. Le changement de pente de la courbe $\log I = a + n \log V$ se produit toujours au voisinage de $V = 100$ Volts.

Les valeurs de n changent d'une couche à l'autre, et pour une même couche dépendent de l'intensité du rayonnement excitateur. Il semble qu'elles soient liées à la valeur absolue de l'intensité du photocourant, quelle que soit la couche et quelle que soit la tension appliquée. Tout se passe, semble-t-il, comme s'il existait une seule caractéristique présentant une partie linéaire suivie d'une région de saturation, et que cette caractéristique puisse être obtenue avec des flux excitateurs convenables pour les différentes couches, de manière que les photocourants soient sensiblement les mêmes pour chacune des couches étudiées.

L'étude simultanée du courant de polarisation montre que ce dernier croît rapidement quand la tension passe de 9 à 70 Volts et tend vers une saturation très nette aux fortes tensions.

IV - ETUDE DU PHOTOCOURANT EN FONCTION DE L'ECLAIREMENT ENERGETIQUE

Cette étude effectuée en affaiblissant le flux incident à l'aide de grilles (cf. : chapitre I), a montré que les courbes $I = f(E)$ sont assez bien représentées par une équation de la forme $I = K'E^n$ avec généralement deux valeurs de n pour la même courbe.

On constate que, quelle que soit la couche étudiée, dans le domaine des éclairagements considérés, le changement de pente de la courbe construite en coordonnées logarithmiques, lorsqu'il apparaît, se produit pour des éclairagements compris entre $\frac{18}{100} E_1$ et $\frac{41}{100} E_1$

Pour une même tension appliquée et pour toutes les couches étudiées on trouve la même valeur de l'exposant n , dans un intervalle déterminé d'intensité du photocourant et cela, pour des éclairagements énergétiques compris entre $\frac{3,5}{100} E_1$ et E_1 (11).

L'étude expérimentale (11) montre que, quelle que soit la tension, l'intensité du photocourant tend vers une saturation qui est très accentuée pour les faibles éclairagements énergétiques. Pour certaines couches excitées par le rayonnement total du brûleur, le courant de polarisation passe par un maximum dans le domaine d'éclairement $\frac{18}{100} E_1$ et $\frac{41}{100} E_1$, pour d'autres au contraire, il croît d'abord rapidement quand l'intensité du rayonnement excitateur augmente, et tend ensuite vers une saturation. Ce maximum peut d'ailleurs être interprété si nous étudions la quantité d'électricité qui s'est écoulée pendant l'établissement du photocourant. On constate en effet qu'elle présente le même maximum.

V - ETUDE DE LA SENSIBILITE SPECTRALE

Pour la déterminer, nous avons tout d'abord effectué une étude du photocourant en fonction de l'éclairement énergétique de la couche et de la longueur d'onde des radiations excitatrices. Les valeurs de l'exposant n de la formule du paragraphe IV, obtenues dans ces dernières mesures, sont en assez bon accord avec celles que donnent les expériences décrites précédemment. On trouve en particulier $n = 1,40$ sous excitation par les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å ; cette valeur est assez remarquable car on sait que la théorie prévoit que n doit être compris entre 0,5 et 1 (13). La sensibilité spectrale a ainsi pu être évaluée à partir de ces courbes, pour cinq domaines spectraux.

Les photocourants sont rapportés à un même éclairement énergétique, les centres de gravité de chacune des régions spectrales isolées sont représentés par les longueurs d'onde λ qui figurent sur les courbes $I = f(\lambda)$ (figure 8) tracées pour

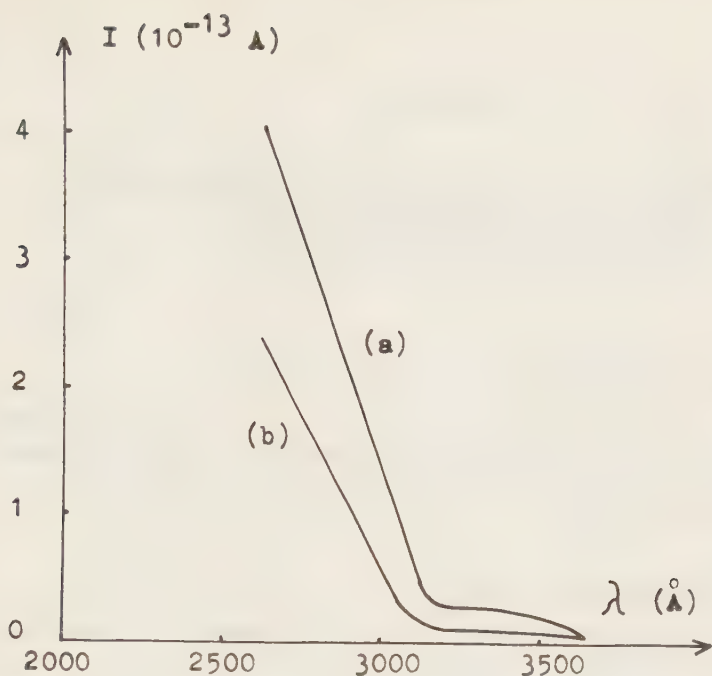


Figure : 8 - Courbes du photocourant en fonction de la longueur d'onde, tracées pour deux éclairagements énergétiques de référence : courbe (a) 0,00012 W/cm² - courbe (b) : 0,00006 W/cm²

deux éclairagements énergétiques de référence.

Ces courbes montrent qu'entre 2650 et 3200 Å, le photocourant I diminue rapidement (presque linéairement) quand la longueur d'onde croît, puis il conserve une faible valeur entre 3200 et 3650 Å environ. Si l'on compare ces résultats à ceux de la couche vierge, on voit que l'effet de la sensibilisation a été de déplacer la sensibilité spectrale du côté des grandes longueurs d'onde, et de faire apparaître une faible photoconductibilité jusqu'à 3650 Å.

Simultanément, l'étude du courant de polarisation montre que seules les radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 3000 Å, sont capables de détruire la polarisation.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA SENSIBILISATION ET DE LA DESENSIBILISATION EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGENE - ET DE L'ECLAIREMENT ENERGETIQUE

I - ETUDE EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGENE

Les résultats précédents ayant montré que l'oxygène était vraisemblablement responsable des phénomènes de sensibilisation et de désensibilisation, nous allons étudier leurs variations en fonction du temps d'irradiation sous différentes pressions d'oxygène.

1°) Conditions opératoires :

Le domaine de pression étudié s'étend de 600 à 10^{-3} mm de Hg. L'oxygène utilisé est desséché par passage dans un piège à air liquide.

Les mesures de photocourant sont effectuées sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-4} mm Hg, sur un échantillon laissé au repos, sous cette même pression, pendant quelques heures après chaque exposition au rayonnement.

Tous les essais sont réalisés sur un échantillon préalablement dépolarisé par application de la tension inverse et irradiation après chaque mesure de photocourant.

Pour une pression d'oxygène donnée, l'étude de la sensibilisation et de la désensibilisation, en fonction du temps, est effectuée sur une couche se trouvant respectivement dans un état de désensibilisation ou de sensibilisation totale.

2°) Etude du phénomène de sensibilisation

Les courbes de sensibilisation en fonction du temps obtenues sous différentes pressions d'oxygène (figure 9) mettent en évidence l'importance du rôle joué par ce gaz.

On constate en effet qu'il est possible de sensibiliser la couche seulement sous des pressions inférieures à quelques dixièmes de mm de Hg, et que la sensibilisation n'est importante au bout de 40 heures d'irradiation, que si la pression d'oxygène est inférieure au centième de mm Hg.

Les temps d'irradiation ont été limités à 40 heures, car une étude complète des phénomènes aurait nécessité des irradiations de trop grande durée ; aussi avons-nous préféré étudier plus en détail le phénomène de désensibilisation qui est beaucoup plus rapide.

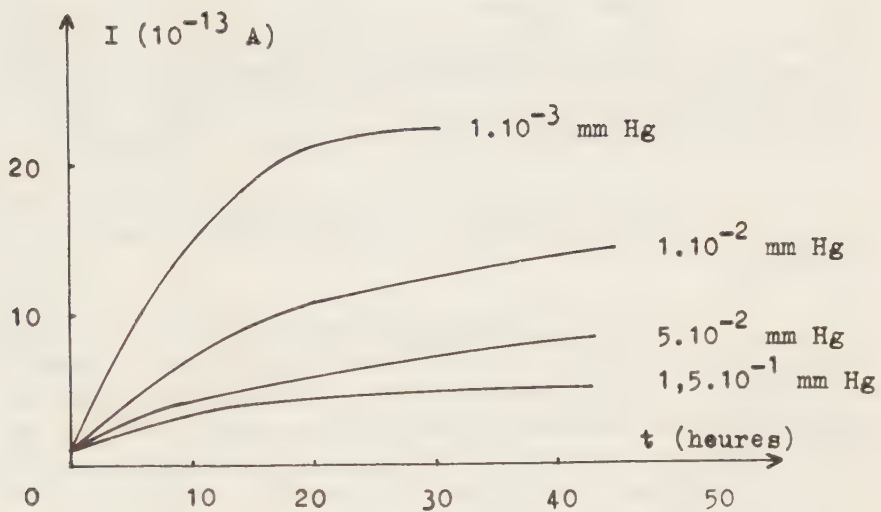


Figure : 9 - Courbes de sensibilisation du Fluorogermanate de magnésium (sans manganèse) en fonction du temps, sous différentes pressions d'oxygène.

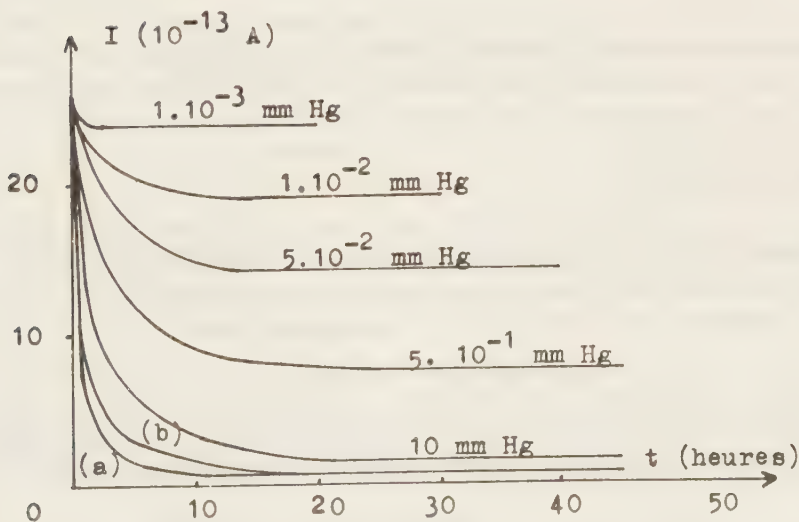


Figure : 10 - Courbes de désensibilisation du Fluorogermanate de magnésium (sans manganèse) en fonction du temps, sous diverses pression d'oxygène. - courbe (a) : 600 mm Hg; courbe (b) : 160 mm Hg.

3°) Etude de la désensibilisation :

La figure 10 montre que pour des pressions d'oxygène inférieures à 10 mm Hg, il n'est pas possible de désensibiliser totalement la couche. Pour chaque pression, le photocourant diminue rapidement durant les premières heures d'irradiation, puis tend vers une valeur limite comprise entre celles que donne la couche lorsqu'elle est totalement sensibilisée ou entièrement désensibilisée.

Cet état d'équilibre est d'autant plus proche de l'état de sensibilisation totale et il est atteint d'autant plus rapidement que la pression d'oxygène est plus faible.

Si l'on compare ces courbes de désensibilisation aux courbes de sensibilisation correspondantes (figure 9), on observe qu'au bout de 40 heures d'irradiation, la courbe de sensibilisation se situe au-dessous de l'état d'équilibre obtenu par désensibilisation sous une même pression d'oxygène. Ceci semblerait indiquer qu'en augmentant le temps d'irradiation, la sensibilisation produite ne serait pas la sensibilisation totale, mais que l'état de la couche serait voisin de celui que l'on obtient par désensibilisation.

Pour chaque pression d'oxygène, il existe donc un état d'équilibre de la couche sensibilisée ou désensibilisée, qui est d'autant plus proche de l'état de sensibilisation totale que la pression d'oxygène est plus faible.

Pour des pressions supérieures ou égales à 10 mm Hg, le photocourant obtenu correspond à la désensibilisation totale de l'échantillon. Lorsque la pression d'oxygène passe de 10 à 600 mm Hg, seul le temps de désensibilisation varie ; il se trouve réduit de 30 à 10 heures (figure 10).

Influence du manganèse

L'étude de la désensibilisation montre que, comme dans le cas du fluorogermanate de magnésium sans manganèse, pour les pressions inférieures à 10 mm Hg, il n'est pas possible de désensibiliser totalement l'échantillon. A chaque pression correspond un état d'équilibre pour la couche désensibilisée.

Nous avons représenté sur la figure 11, les photocourants d'équilibre correspondant aux diverses pressions étudiées. Cette figure 11 est relative aux deux produits activé et non activé ; on trouve dans les deux cas sensiblement les mêmes valeurs du photocourant pour la couche sensibilisée et pour la couche désensibilisée.

Ces courbes montrent que l'état de sensibilisation que nous avons appelé état de sensibilisation totale est en réalité, celui qui correspond à la pression limite fournie par les pompes dans la canalisation. Elles montrent de plus que la présence du manganèse se traduit par un déplacement des états de désensibilisation d'équilibre du côté des faibles pressions.

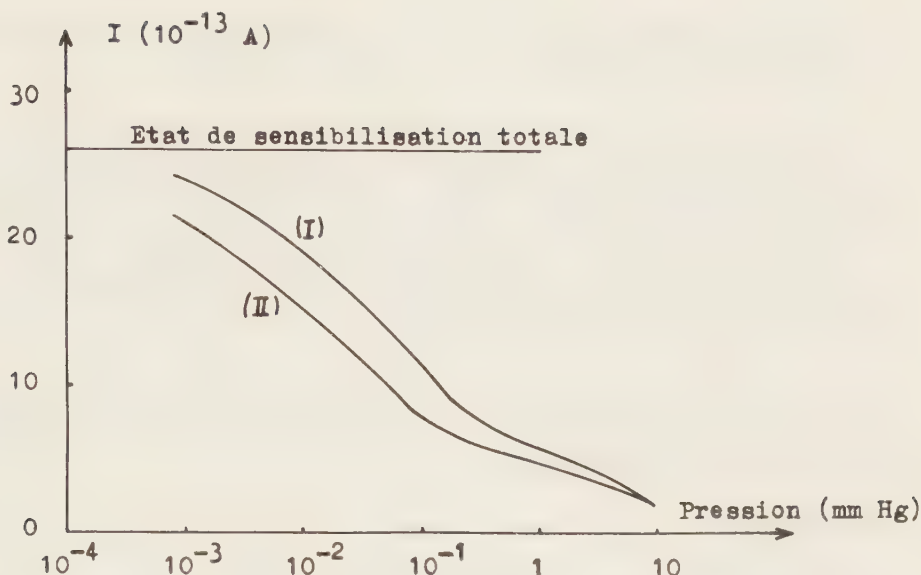


Figure : 11 - Photocourant d'équilibre, en fonction de la pression d'oxygène, du produit non activé (courbe I) et activé par 0,4 % de manganèse (courbe II).

CONCLUSION :

L'étude précédente montre bien que c'est effectivement l'oxygène qui est responsable des deux effets de sensibilisation et de désensibilisation. De plus, étant donné qu'à chaque pression d'oxygène inférieure à 10 mm Hg, il existe un état de sensibilisation ou de désensibilisation d'équilibre, il semble qu'une partie au moins des phénomènes étudiés soient liés à la chimisorption d'oxygène sur les grains.

II - ETUDE EN FONCTION DE L'ECLAIREMENT ENERGETIQUE DE L'ECHANTILLON

Toute l'étude qui suit est effectuée dans l'air, sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg pour la sensibilisation et de 760 mm Hg pour la désensibilisation.

Définition : nous désignons par le terme "quantité d'énergie", le produit $E \times t$ de l'éclairement énergétique par le temps d'irradiation exprimé en heures.

1°) Etude de la sensibilisation :

Dans l'évaluation des éclairagements, nous avons tenu compte que seules les radiations de longueur d'onde inférieure ou égale à 3650 Å participent à la sensibilisation de l'échantillon. Par suite, les valeurs absolues des éclairagements utilisés sont : $E_0 = 0,0028$ W/cm² pour le brûleur nu, 0,41 $E_0 = 0,0012$

et $0,18 E_0 = 0,0005 \text{ W/cm}^2$ lorsqu'on place respectivement les grilles I et II entre le brûleur et la couche.

Nous avons représenté sur les figures 12 - 13 - 14, les courbes de sensibilisation obtenues sous les différents éclairagements énergétiques considérés. Ces courbes montrent que pour une même couche totalement désensibilisée, le temps de sensibilisation augmente considérablement lorsque l'intensité du rayonnement excitateur diminue. L'éclairagement énergétique le plus faible était de $0,18 E_0$, afin que les mesures de photocourant ne sensibilisent pas davantage la couche que l'irradiation préalable elle-même.

Dans le tableau III, nous avons porté les temps nécessaires à la sensibilisation pour chacun des trois éclairagements énergétiques, ainsi que la quantité d'énergie $E_0 t$ correspondante.

TABEAU III

Eclairement énergétique	:	Temps nécessaire à la sensibilisation totale	:	$E_0 t$
E_0	:	20 heures	:	$20 E_0$
$0,41 E_0$	:	60 heures	:	$25 E_0$
$0,18 E_0$	:	100 heures	:	$18 E_0$

Il semble qu'en première approximation, la sensibilisation totale se produit dans les trois cas pour une même quantité d'énergie reçue par l'échantillon. On doit noter cependant qu'étant donnée la forme des courbes, les temps de sensibilisation sont entachés d'une grande incertitude pour les faibles éclairagements.

Ces courbes de sensibilisation en fonction du temps sont assez bien représentées par une équation de la forme :

$$I = I_1 (1 - e^{-t/\tau})$$

où I_1 et I désignent respectivement les variations du photocourant, sous l'action de la sensibilisation totale et au bout d'un temps t d'irradiation.

Les constantes de temps τ sont portées dans le tableau IV

Tableau IV

Eclairement énergétique	:	Constante de temps	:	$E_0 \tau$
E_0	:	8 heures	:	$8 E_0$
$0,41 E_0$	:	31 heures	:	$12,7 E_0$
$0,18 E_0$	:	53 heures	:	$9,5 E_0$

Figure : 12 -
Eclairement énergétique E_0

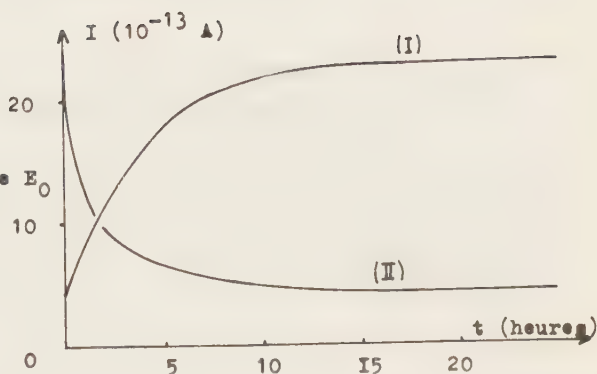


Figure : 13
Eclairement énergétique
 $0,41 E_0$

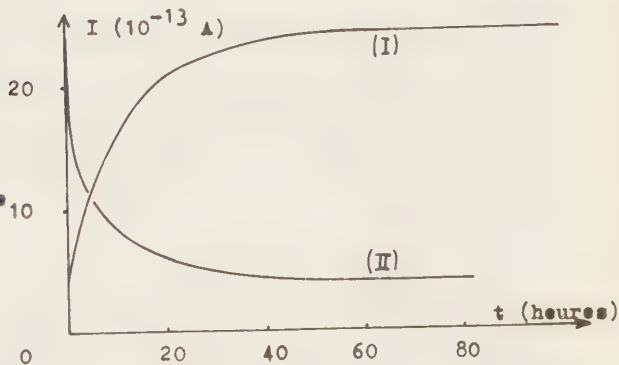
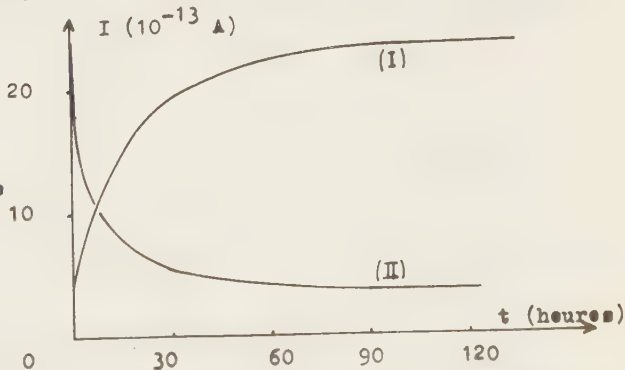


Figure : 14
Eclairement énergétique
 $0,18 E_0$



- Etude de la sensibilisation (courbes I) et de la désensibilisation (courbes II) sous différents éclairements énergétiques.

En première approximation, la constante de temps τ de la sensibilisation serait inversement proportionnelle à l'éclairement énergétique de la couche.

2°) Etude de la désensibilisation en fonction de la quantité d'énergie

a) Conditions expérimentales

Cette étude est effectuée de la même façon que celle de la sensibilisation, mais dans ce cas, le rayonnement total (ultraviolet et visible) du brûleur est efficace. La même couche totalement sensibilisée a été soumise successivement aux éclaircissements : $E_T = 0,0053 \text{ W/cm}^2$; $0,41 E_T = 0,0022 \text{ W/cm}^2$; $0,18 E_T = 0,0009 \text{ W/cm}^2$.

b) Etude de la désensibilisation

Nous avons représenté sur les figures 12 - 13 - 14, les courbes de désensibilisation en fonction du temps d'irradiation pour les différents éclaircissements énergétiques considérés. Elles montrent que le temps de désensibilisation augmente considérablement lorsque l'éclairement diminue de E_T à $0,18 E_T$. Ces temps de désensibilisation ainsi que les quantités d'énergie correspondantes sont portés dans le tableau V.

Tableau V

Eclairement énergétique	:	Temps d'irradiation	:	$E_T t$
	:		:	
E_T	:	25 heures	:	$25 E_T$
$0,41 E_T$	:	58 heures	:	$24 E_T$
$0,18 E_T$	:	90 heures	:	$16 E_T$

Le phénomène de désensibilisation, comme celui de sensibilisation dépendrait donc en première approximation de la quantité d'énergie reçue par l'échantillon.

Il ne semble pas possible de trouver une loi simple qui représente la diminution du photocourant au cours du temps pendant toute la durée de la désensibilisation. Cette diminution est en effet beaucoup trop rapide au cours des premières heures d'irradiation ; durant la période ultérieure, en revanche, elle est sensiblement exponentielle, ce qui semble traduire un changement dans la loi de variation du photocourant en fonction du temps, pendant la désensibilisation.

CONCLUSION :

L'étude précédente montre qu'en première approximation et dans certaines limites tout au moins, la sensibilisation et la désensibilisation de la couche se produiraient pour une même valeur de la quantité d'énergie reçue par l'échantillon, quels que soient le flux incident et le temps d'irradiation.

CHAPITRE V

ETUDE SPECTRALE DE LA SENSIBILISATION ET DE LA DESENSIBILISATION

I - ETUDE DE LA SENSIBILISATION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude spectrale effectuée sur une couche totalement désensibilisée montre que les radiations efficaces sont celles dont la longueur d'onde est inférieure ou égale à 3650 Å ; par suite nous ne considérerons que l'éclairement E_0 correspondant à ces radiations. Mais de plus, nous avons constaté que la sensibilisation totale de l'échantillon, par les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å demanderait des temps d'irradiation excessivement longs, ce qui rend une telle étude pratiquement impossible.

Les expériences rapportées dans le chapitre précédent nous ayant montré que la sensibilisation ne faisait intervenir que la quantité d'énergie reçue par la couche, nous avons irradié la couche désensibilisée par des rayonnements de composition spectrale différente (isolés à l'aide de filtres convenables), pendant des temps tels que la quantité d'énergie incidente soit égale à celle qui conduit à la sensibilisation totale de la couche, lorsque celle-ci reçoit l'ensemble des radiations efficaces du brûleur. Cette étude montre que les courbes (figure 15) représentant l'augmentation du photocourant en fonction de la quantité d'énergie reçue par la couche, sont sensiblement des droites lorsque la longueur d'onde des radiations excitatrices est supérieure à 2600 Å. Nous avons de plus constaté qu'après cette sensibilisation partielle par ces mêmes radiations, le temps nécessaire à la sensibilisation totale de l'échantillon par exposition au brûleur nu, est environ le double de celui qui, dans les mêmes conditions, fait passer la couche de l'état de désensibilisation à celui de sensibilisation totale.

Dans ce qui suit, nous avons essayé de définir un critère afin de déterminer d'une part, l'efficacité relative des radiations sensibilisatrices, et d'autre part, l'influence du manganèse sur cette dernière.

1°) Premier critère d'efficacité

Nous pouvons définir un coefficient d'efficacité k des différentes bandes spectrales isolées au moyen de filtres appropriés, par le rapport de la quantité d'énergie nécessaire pour obtenir avec le brûleur nu, une valeur donnée du photocourant à partir d'une couche désensibilisée ; à la quantité d'énergie donnant, à partir de la même couche désensibilisée, la même intensité du photocourant, lorsque le rayonnement incident comprend l'un des domaines spectraux seulement.

Les valeurs du rapport k ainsi défini, pour les produits activé à 0,4 % Mn et non activé, sont portées dans le tableau VI.

Tableau VI

Filtres	:	Vycor	:	Corex D	:	Corning 0160	:	Corning 7380
k 0 % Mn	:		:	0,48	:	0,22	:	0,06
k 0,4 % Mn	:	0,32	:	0,19	:	0,10	:	0,07

Ces valeurs du rapport k ont été obtenues pour un état de sensibilisation tel que le rapport de la variation du photocourant pendant cette sensibilisation partielle, à sa variation pendant la sensibilisation totale de l'échantillon soit égal à 0,2. En réalité, les courbes de sensibilisation représentant pour chaque domaine spectral considéré, la variation du photocourant en fonction de la quantité d'énergie reçue par la couche, sont sensiblement des droites. Il en résulte que ces valeurs de k sont indépendantes de l'état de sensibilisation choisi pourvu que ce dernier soit intermédiaire entre ceux correspondant respectivement à la couche totalement désensibilisée et à celle irradiée 5 heures sous vide par le flux total du brûleur.

2°) Deuxième critère d'efficacité

Nous dirons que, lorsque l'on a irradié une couche par le rayonnement total du brûleur pendant une heure, cette dernière a reçu une quantité d'énergie égale à E_0 et nous la représenterons par ΔS .

Il est possible, en se plaçant dans la partie linéaire des courbes de sensibilisation, d'évaluer, par rapport au rayonnement de longueur d'onde inférieure ou égale à 3650 Å, l'efficacité de certains domaines spectraux.

a) Domaines spectraux considérés

Les courbes de transmission des filtres utilisés et la courbe de répartition spectrale énergétique du brûleur nous permettent de délimiter les domaines spectraux portés dans le tableau VII et les éclairissements énergétiques correspondants, au niveau de la couche.

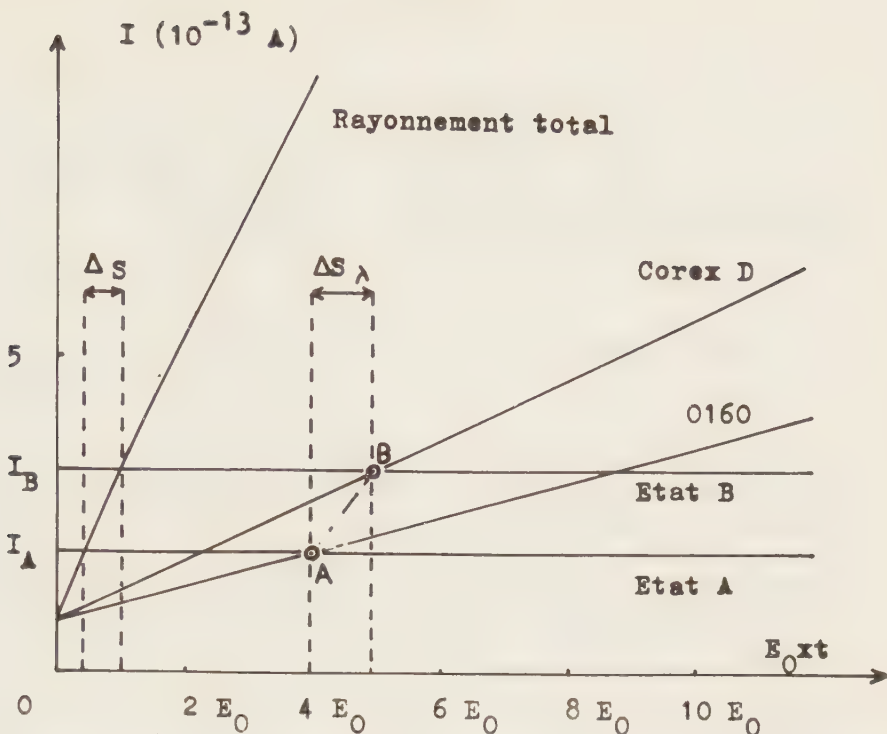


Figure : 15 - Fluorogermanate de magnésium à 0,4 % Mn

Tableau VII

Filtres	Eclairagements énergétiques
Corning 7380	$E_{3450 < \lambda \leq 3650 \text{ Å}} = \frac{15,2}{100} E_0$
Corning 0160	$E_{3100 < \lambda \leq 3650 \text{ Å}} = \frac{36,5}{100} E_0$ $\left(\begin{array}{l} E_{3100 < \lambda < 3450 \text{ Å}} = \frac{12,8}{100} E_0 \\ E_{3450 < \lambda \leq 3650 \text{ Å}} = \frac{23,7}{100} E_0 \end{array} \right)$
Corex D	$E_{2800 < \lambda \leq 3650 \text{ Å}} = \frac{53,5}{100} E_0$ $\left(\begin{array}{l} E_{2800 < \lambda < 3100 \text{ Å}} = \frac{10,9}{100} E_0 \\ E_{3100 < \lambda \leq 3650 \text{ Å}} = \frac{42,7}{100} E_0 \end{array} \right)$
Rayonnement total	$E_{\lambda \leq 3650 \text{ Å}} = E_0$ $\left(\begin{array}{l} E_{\lambda < 2800 \text{ Å}} = \frac{27,6}{100} E_0 \\ E_{2800 < \lambda \leq 3650 \text{ Å}} = \frac{72,4}{100} E_0 \end{array} \right)$

b) Hypothèse de base

Lorsqu'on irradie pendant 9 h. 12, par le rayonnement total du brûleur filtré par le Corex D, une couche désensibilisée, elle reçoit une quantité d'énergie de $4,92 E_0$ qui peut être décomposée comme suit :

$$\begin{array}{l} S \\ 2800 < \lambda < 3650 \text{ Å} \end{array} \quad \begin{array}{l} \circ = 4,92 E_0 \\ \circ = 3,92 E_0 \end{array} \quad \begin{array}{l} (\quad S \quad) \\ 2800 < \lambda < 3100 \text{ Å} \\ (\quad S \quad) \\ 3100 < \lambda < 3650 \text{ Å} \end{array} \quad \begin{array}{l} \circ = E_0 \\ \circ = 3,92 E_0 \end{array}$$

Nous admettrons alors que tout se passe comme si après avoir irradié la couche par le rayonnement du brûleur filtré par le verre 0160, pendant un temps tel que la quantité d'énergie reçue soit de $3,92 E_0$, et ayant ainsi atteint l'état de sensibilisation représenté par le point A (figure 15), on atteindrait l'état de sensibilisation B, si l'on pouvait isoler la bande $2800 - 3100 \text{ Å}$ (correspondant à un éclairement de $10,9 E_0$) et effectuer une irradiation de 9 h. 12 de telle sorte que la quantité d'énergie reçue soit $\Delta S_{\lambda} = E_0$

Remarque : Dans tout ce qui suit, nous caractériserons dans l'échelle des longueurs d'onde, chaque bande spectrale par son centre de gravité λ , les quantités d'énergie correspondantes étant représentées par ΔS_{λ} .

Il est alors possible de connaître quelle est la variation ΔI_1 du photocourant, produite par cette quantité d'énergie de E_0 :

$$\Delta I_1 = I_B - I_A$$

De cette façon, nous pourrions calculer les différences ΔI_1 correspondant à chacune des bandes spectrales considérées plus haut, et cela pour la même quantité d'énergie de E_0 .

c) Critère d'efficacité

A l'aide des courbes de sensibilisation (figure 15) on peut connaître la quantité d'énergie ΔS , composée du rayonnement produisant l'éclairement E_0 , qui aurait été nécessaire pour faire passer la couche de l'état de sensibilisation A à l'état de sensibilisation B.

On définit alors un coefficient d'efficacité e_{λ} par le rapport :

$$e_{\lambda} = \frac{\Delta S}{E_0}$$

Dans tout ce qui suit, c'est ce coefficient e_{λ} ainsi défini qui sera utilisé.

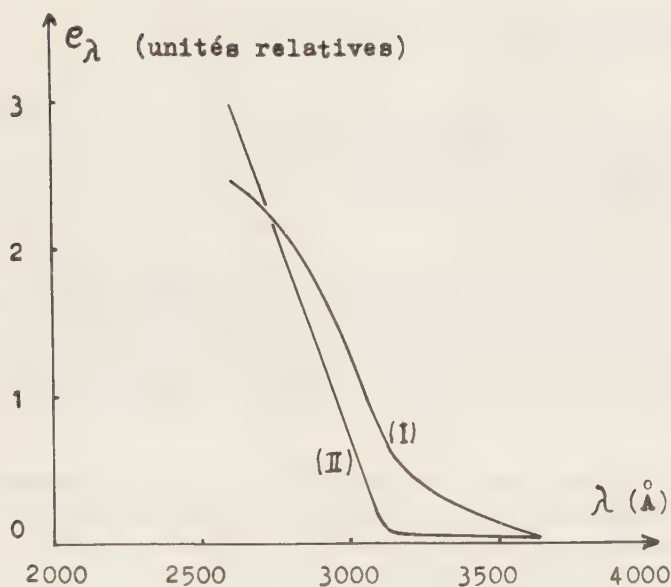


Figure : 16 - Efficacité relative des radiations sensibilisatrices des produits non activé (courbe I) et activé à 0,4 % Mn (courbe II)

d) Résultats

Nous avons porté, dans le tableau VIII, les valeurs numériques des coefficients d'efficacité e_λ , pour les produits activé à 0,4 % de manganèse et non activé. Les variations du photocourant en fonction du temps de sensibilisation par le rayonnement total étant sensiblement les mêmes, pendant les premières heures d'irradiation tout au moins, pour les deux produits, il est possible de comparer directement les coefficients d'efficacité correspondants.

Tableau VIII

Bandes spectrales :	$3450 < \lambda \leq 3650 \text{ Å}$	$3100 < \lambda < 3450 \text{ Å}$	$2800 < \lambda < 3100 \text{ Å}$	$\lambda < 2800 \text{ Å}$
0 % Mn :	0,05	0,55	1,30	2,45
0,4 % Mn :	0,05	0,15	0,70	3,00

Si l'on représente dans l'échelle des longueurs d'onde, comme nous l'avons indiqué précédemment, chaque bande spectrale par son centre de gravité λ , il devient alors possible de tracer les courbes (représentées figure 16) de

sensibilité spectrale relatives au fluorogermanate de magnésium activé à 0,4 % de manganèse et non activé.

La courbe I montre que dans le cas du fluorogermanate de magnésium non activé, le facteur d'efficacité décroît rapidement quand la longueur d'onde des radiations excitatrices croît de 2600 à 3150 Å, mais qu'il subsiste cependant un effet non négligeable jusqu'à 3650 Å.

L'influence du manganèse (courbe II) se traduit par une diminution plus rapide (pratiquement linéaire) de la sensibilité spectrale dans le domaine 2600 - 3150 Å, et par une efficacité plus faible des radiations de longueur d'onde comprise entre 3150 et 3650 Å. Toutefois le manganèse semble avoir également pour effet d'augmenter l'efficacité des radiations de longueur d'onde voisine de 2600 Å.

De plus, ces courbes sont en accord avec le fait que le manganèse augmente le temps de sensibilisation, puisque 70 % environ de l'énergie utile du brûleur se trouve située dans la bande 2800 - 3650 Å.

Il faut néanmoins remarquer que l'absorption du fluorogermanate de magnésium activé à 0,4 % de manganèse, est très importante dans le domaine spectral responsable de la sensibilisation. Il est donc probable qu'une grande partie du rayonnement sensibilisateur a pour effet d'exciter les centres luminescents (Mn), alors qu'une très faible fraction seulement serait réellement responsable de la sensibilisation.

Remarque : Il est possible à l'aide des coefficients e_{λ} calculés précédemment et de la courbe de répartition spectrale énergétique du brûleur, de retrouver les valeurs des coefficients k , et cela avec une bonne précision.

II - ETUDE DE LA DESENSIBILISATION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

Cette étude est effectuée dans l'air à la pression atmosphérique. Après chaque irradiation, on prend soin de laisser l'échantillon à l'obscurité, sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mm Hg pendant plusieurs heures, avant la mesure de photocourant.

Comme nous l'avons vu précédemment, cette étude montre que les radiations efficaces s'étendent du côté des grandes longueurs d'onde jusqu'à 6000 Å. Par suite, nous considérerons toutes les radiations ultraviolettes et visibles émises par le brûleur. De même que pour la sensibilisation, lorsque la longueur d'onde des radiations excitatrices est supérieure à 3000 Å, la désensibilisation totale de l'échantillon nécessiterait des temps d'irradiation excessivement longs.

Etant donné que la désensibilisation dépend de la quantité d'énergie reçue par la couche, nous avons effectué cette étude en irradiant la couche sensibilisée par les différents domaines spectraux isolés, pendant des temps tels que la quantité d'énergie reçue soit égale à celle, qui avec le brûleur nu, permet de désensibiliser totalement la couche.

Nous avons, dans l'étude suivante, déterminé la sensibilité spectrale du phénomène et examiné l'influence du manganèse.

Il est impossible de définir, comme dans le cas du phénomène de sensibilisation, un facteur analogue au rapport k qui permettrait d'évaluer l'efficacité des différentes bandes spectrales. Ceci provient du fait que la loi de variation de la désensibilisation en fonction de la quantité d'énergie, n'est plus linéaire pendant les premières heures d'irradiation et, qu'en outre ces variations ne sont pas du même type pour les deux produits étudiés. Ainsi, au début de la désensibilisation, la diminution du photocourant, dans le cas du produit non activé, est proportionnellement plus rapide que dans le cas du produit activé, mais la quantité d'énergie doit être deux fois plus grande dans le premier cas pour obtenir la désensibilisation totale.

Nous allons essayer d'évaluer, comme dans le cas de la sensibilisation, l'efficacité relative des différents domaines spectraux.

1°) Domaines spectraux considérés

Nous allons, tout d'abord, décomposer chaque bande large transmise par les filtres utilisés en bandes spectrales étroites et calculer les éclairagements énergétiques qu'elles produisent au niveau de la couche, comme nous l'avons fait dans le cas de la sensibilisation, mais en tenant compte cette fois-ci, que le rayonnement total du brûleur est efficace. Soit E_T l'éclairagement énergétique de la couche produit par ce dernier rayonnement. Le résultat de la décomposition spectrale indiquée est porté dans le tableau IX.

Tableau IX

Filtres	Eclairagements énergétiques	
Verre de Baigneaux	$E_{\lambda > 4900 \text{ \AA}} = \frac{24,4}{100} E_T$	
Wratten 2 B	$E_{\lambda > 4000 \text{ \AA}} = \frac{39,5}{100} E_T$	$(E_{4000 < \lambda < 4900 \text{ \AA}} = \frac{13,7}{100} E_T$ $(E_{\lambda > 4900 \text{ \AA}} = \frac{25,8}{100} E_T$
Corning 7380	$E_{\lambda > 3450 \text{ \AA}} = \frac{51,5}{100} E_T$	$(E_{3450 < \lambda < 4000 \text{ \AA}} = \frac{9,5}{100} E_T$ $(E_{4000 < \lambda < 4900 \text{ \AA}} = \frac{16}{100} E_T$ $(E_{\lambda > 4900 \text{ \AA}} = \frac{26}{100} E_T$ $(\frac{42}{100} E_T$

Tableau IX (suite)

Filtres	Eclairements énergétiques
:	(
:	(E
:	($\lambda < 2800 \text{ Å}$
:	(
:	(E
:	($2800 < \lambda < 3100 \text{ Å}$
:	(
:	(E
:	($3100 < \lambda < 3450 \text{ Å}$
Flux	(
total	(E
:	($3450 < \lambda < 4000 \text{ Å}$
:	(
:	(E
:	($4000 < \lambda < 4900 \text{ Å}$
:	(
:	(E
:	($\lambda > 4900 \text{ Å}$
:	(

2°) Critère d'efficacité

a) Cas du fluorogermanate de magnésium activé à 0,4 % de manganèse (figure 17).

La quantité d'énergie nécessaire à la désensibilisation totale d'une couche sensibilisée est de $10 E_T$, lorsqu'on utilise le brûleur nu.

Supposons que l'on effectue, dans l'air à la pression atmosphérique, sur une couche totalement sensibilisée, une irradiation par le rayonnement du brûleur filtré par le verre Corning 0160, en choisissant sa durée de manière que la quantité d'énergie reçue soit égale à $10 E_T$. Cette dernière pourra être décomposée comme suit :

$$\begin{aligned}
 & \left(S \right. \\
 & \left. \left(3100 < \lambda < 3450 \text{ Å} \right. \right. = E_T = \Delta S \lambda \\
 & \left. \left. \lambda > 3100 \text{ Å} \right. \right) = 10 E_T \\
 & \left(S \right. \\
 & \left. \left(\lambda > 3450 \text{ Å} \right. \right. = 9 E_T
 \end{aligned}$$

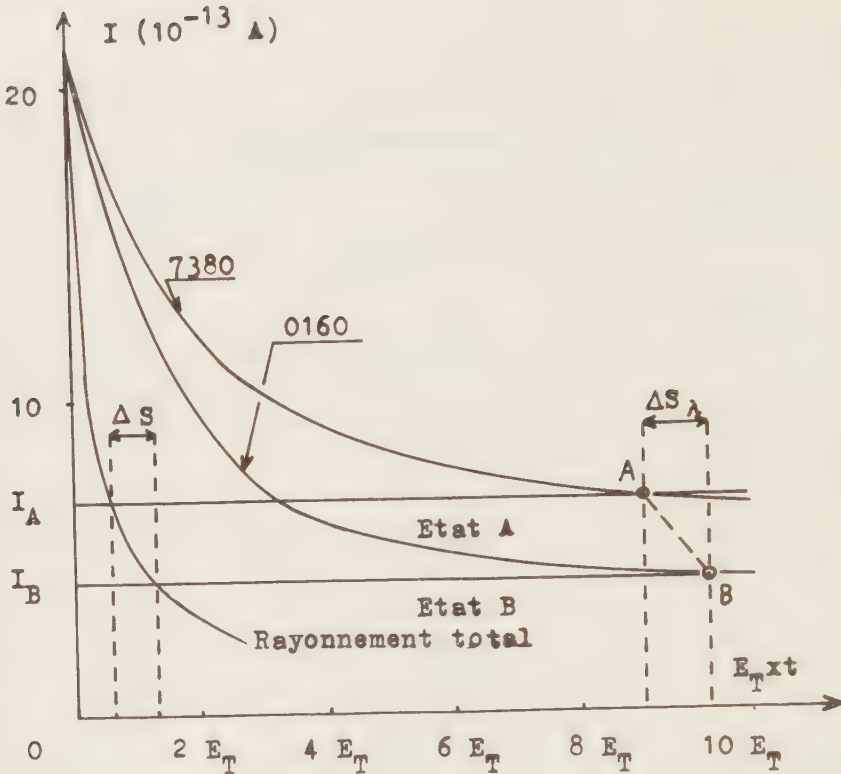


Figure : 17 : Fluorogermanate de magnésium à 0,4 % Mn

Nous admettrons alors que tout se passe comme si après avoir irradié la couche par le rayonnement total du brûleur filtré par le verre Corning 7380, pendant un temps tel que la quantité d'énergie reçue par la couche soit de $9 E_T$ et, ayant atteint l'état de désensibilisation A, on atteindrait l'état B si l'on pouvait isoler la bande spectrale de longueur d'onde comprise entre 3100 et 3450 Å, et exposer la couche à l'éclairement $0,64 E_T$ pendant 16 heures, de telle sorte que la quantité d'énergie reçue soit égale à $\Delta S_\lambda (E_T \text{ dans ce cas})$.

Il est alors possible, lorsque la couche a reçu une quantité d'énergie de $10 E_T$, en filtrant le rayonnement du brûleur par le verre Corning 0160, de connaître la variation ΔI du photocourant qui correspond à cette bande spectrale 3100 - 3450 Å :

$$\Delta I = I_A - I_B$$

Pour cette même variation du photocourant, faisant passer la couche de l'état de désensibilisation A à l'état B, on peut chercher quelle quantité d'énergie il aurait fallu utiliser, en l'irradiant par le brûleur nu : nous la désignerons par ΔS . Il est alors possible de définir un coefficient d'efficacité, de la bande spectrale étudiée, par le rapport :

$$e_\lambda = \frac{\Delta S}{\Delta S_\lambda}$$

b) Cas du fluorogermanate de magnésium non activé

La quantité d'énergie nécessaire à la désensibilisation totale d'une couche sensibilisée au moyen du brûleur nu est de $20 E_T$. Afin de nous placer dans des conditions équivalentes aux précédentes, c'est cette quantité d'énergie que nous considérerons. Par suite, si nous reprenons l'exemple du verre Corning 0160, nous écrirons de la même façon :

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{l} S \\ 3100 < \lambda < 3450 \text{ Å} \end{array} \right) = 2 E_T = \Delta S'_{\lambda} \\ S & \left(\begin{array}{l} \lambda > 3100 \text{ Å} \end{array} \right) = 20 E_T \\ & \left(\begin{array}{l} S \\ \lambda > 3450 \text{ Å} \end{array} \right) = 18 E_T \end{aligned}$$

En faisant la même hypothèse que précédemment, et en appelant $\Delta S'$ la quantité d'énergie qui donne la même variation du photocourant que $\Delta S'_{\lambda}$ lorsqu'on expose la couche au brûleur nu, nous définirons l'efficacité de la bande spectrale considérée, par le rapport :

$$e'_{\lambda} = \frac{\Delta S'}{\Delta S'_{\lambda}}$$

3°) Résultats

Nous avons porté dans le tableau X, les valeurs de ces coefficients d'efficacité e'_{λ} et e_{λ} pour chacune des bandes spectrales considérées.

Tableau X

Bandes spectrales	e'_{λ}	0 % Mn	e_{λ}	0,4 % Mn
$\lambda > 4900 \text{ Å}$	:	0,01	:	0,02
$4000 < \lambda < 4900 \text{ Å}$	:	0,03	:	0,04
$3450 < \lambda < 4000 \text{ Å}$	:	0,15	:	0,22
$3100 < \lambda < 3450 \text{ Å}$	:	0,27	:	0,69
$2800 < \lambda < 3100 \text{ Å}$	:	2,94	:	5,17
$\lambda < 2800 \text{ Å}$	:	4,37	:	3,08

Si nous portons les variations de e_{λ} et de e'_{λ} en fonction de λ nous obtenons alors les courbes de la figure 18, qui représentent la sensibilité spectrale du phénomène de désensibilisation du fluorogermanate de magnésium activé à 0,4 % Mn et non activé.

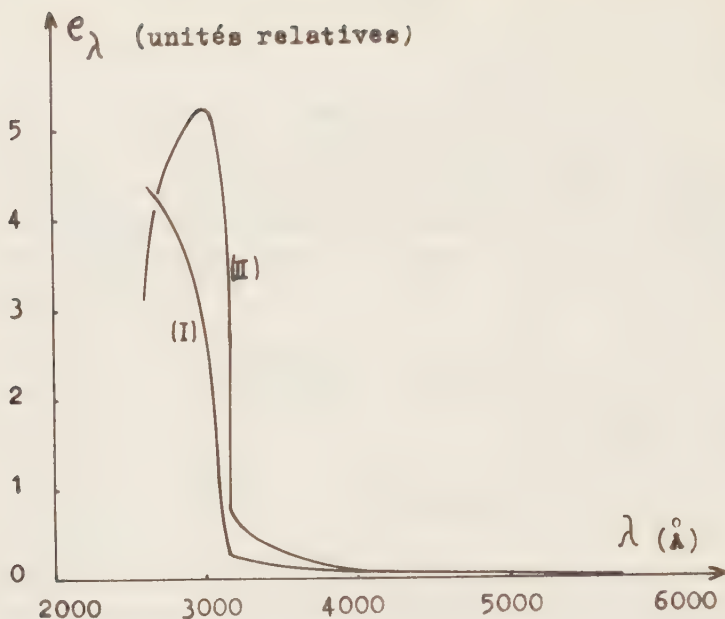


Figure : 18 - Efficacité relative des radiations désensibilisatrices des produits non activé (courbe I) et activé à 0,4 % Mn (courbe II).

Ces courbes montrent que dans le cas du produit non activé, l'efficacité relative définie précédemment diminue très rapidement quand la longueur d'onde des radiations utilisées croît de 2600 à 3150 Å, et présente au-delà de cette limite une valeur résiduelle qui s'étend jusqu'au voisinage de 5800 Å. Par contre, dans le cas du produit contenant 0,4 % de manganèse, elle présenterait un maximum très net entre 2600 et 3150 Å. Au-delà, bien qu'un peu plus forte entre 3150 et 4250 Å que dans le cas du produit non activé, cette efficacité serait très faible et s'étendrait jusqu'à 5800 Å également.

Ces courbes sont en accord avec le fait que l'énergie nécessaire pour désensibiliser totalement la couche est plus faible dans le cas du produit contenant 0,4 % de manganèse que dans le cas du produit non activé. En effet, pour ce dernier, l'efficacité des différents domaines spectraux considérés est plus faible, et le rayonnement total est lui-même deux fois moins efficace que dans le cas du produit activé.

Enfin, le fait important mis en évidence par les courbes de la figure 18, est que l'efficacité relative des radiations de longueur d'onde supérieure à 3450 Å est très faible ; néanmoins les courbes de désensibilisation de la figure 17 mettent en évidence un effet notable pour ces mêmes radiations. Cette différence est vraisemblablement due à la loi de variation du photocourant pendant la désensibilisation. En effet, cette loi se caractérise par une diminution rapide de l'intensité pendant les premières heures d'irradiation, suivie d'une diminution d'autant plus lente que la limite inférieure de la bande passante du filtre utilisé se déplace du côté des grandes longueurs d'onde.

Remarque :

Si l'on irradie la couche au moyen de l'une des bandes spectrales considérées précédemment, de manière que la quantité totale d'énergie reçue par l'échantillon soit $10 E_T$ (produit activé) ou $20 E_T$ (produit sans activateur), on obtient un certain état de désensibilisation. Les coefficients e_λ et e'_λ permettent de déterminer avec une bonne précision, pour chacun des deux produits, la quantité d'énergie qui fournirait le même état de désensibilisation, lorsqu'on utilise le rayonnement total du brûleur.

CONCLUSION

1°) Cette étude montre qu'en ce qui concerne la sensibilisation, l'efficacité des radiations excitatrices diminue rapidement quand la longueur d'onde croît de 2600 à 3150 Å, et tend pratiquement vers zéro au voisinage de 3650 Å. Pour la désensibilisation, la loi de sensibilité spectrale est peu différente, il existe cependant dans ce cas une efficacité résiduelle dans tout le domaine spectral compris entre 3650 Å et 6000 Å.

2°) L'influence du manganèse sur le phénomène de sensibilisation est d'augmenter l'efficacité des radiations de longueur d'onde voisine de 2600 Å, mais de diminuer celle des radiations de plus grande longueur d'onde.

L'étude de la désensibilisation montre au contraire, que le manganèse a pour effet de déplacer, dans le domaine spectral situé au-dessous de 3650 Å, la sensibilité spectrale du côté des grandes longueurs d'onde.

3°) En résumé, le domaine spectral le plus efficace, qu'il s'agisse du phénomène de sensibilisation ou de désensibilisation, correspond aux radiations de longueur d'onde inférieure à 3200 Å, mais on observe une sensibilité résiduelle qui s'étend jusqu'à 3650 Å pour la sensibilisation et jusqu'à 6000 Å pour la désensibilisation.



DEUXIEME PARTIE

-O-O-O-

ETUDE DE LA FORMATION DES CENTRES DE COULEUR

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL -

Le fluorogermanate de magnésium est dilué dans l'alcool méthylique R.P. et déposé par sédimentation sur un disque de verre monté à l'intérieur d'un support de laiton. La surface de l'échantillon est de 254 mm².

1°) ENREGISTREMENTS DES SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE

Ils sont effectués au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur Lérès, type T 2D, utilisé en montage "Différentiel-Transmission", avec comme étalon de référence un disque de magnésie. Cet appareil permet l'enregistrement des spectres de réflexion diffuse de 2400 à 27500 Å.

2°) COLORATION DES ECHANTILLONS

La couche est placée dans une enceinte de pyrex comportant une ouverture sur laquelle a été collée une glace de quartz. La forme de cette enceinte a été choisie de manière à pouvoir placer à l'intérieur d'un four la partie contenant la couche étudiée, sans risque de décoller la fenêtre de quartz et de chauffer les passages du couple thermoélectrique (fig. 19).

L'enceinte est reliée à la canalisation de vide : On peut donc y maintenir une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mm de Hg.

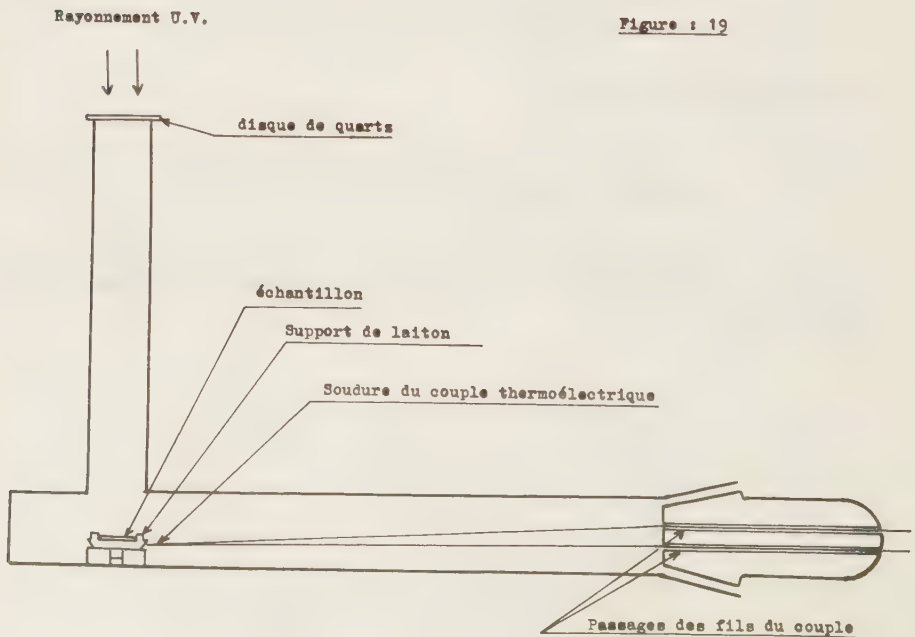
3°) SOURCE DE RADIATIONS

La source de radiations ultra-violettes utilisée est un brûleur H.P.K. 125 Philips à enveloppe de quartz, placé à 32 cm de la couche.

Nous avons porté tableau XI, les valeurs des éclairagements énergétiques au niveau de l'échantillon, produits par les différents domaines spectraux isolés à l'aide de filtres.

Tableau XI

Filtres	Limite inférieure de la bande passante	$E_0 (\lambda \leq 3650 \text{Å}) \text{ W/cm}^2$	$E_T (\lambda \leq 6000 \text{Å}) \text{ W/cm}^2$
Brûleur nu		0,0011	0,0020
Vycor	2200 Å	0,0010	0,0019
Corex D	2600 Å	0,0006	0,0014
"Corning 0160"	3000 Å	0,0004	0,0013
"Corning 7380"	3450 Å	0,0002	0,0011
Wratten 2 B	3900 Å		0,0008
Verre jaune de Bagneaux	4600 Å		0,0005



CHAPITRE II

PHENOMENES DE COLORATION ET DE BLANCHIMENT INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DANS LAQUELLE EST PLACE L'ECHANTILLON

I - PHENOMENE DE COLORATION

On constate qu'en exposant sous vide, au rayonnement du brûleur H.P.K., une couche vierge de fluorogermanate de magnésium sans manganèse, sa couleur se modifie. Primitivement blanc, l'échantillon présente au bout d'une vingtaine d'heures d'irradiation, une coloration brunâtre.

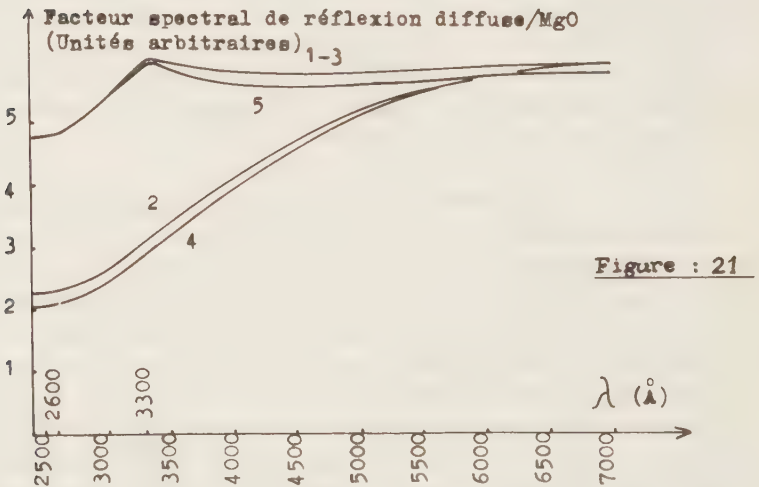
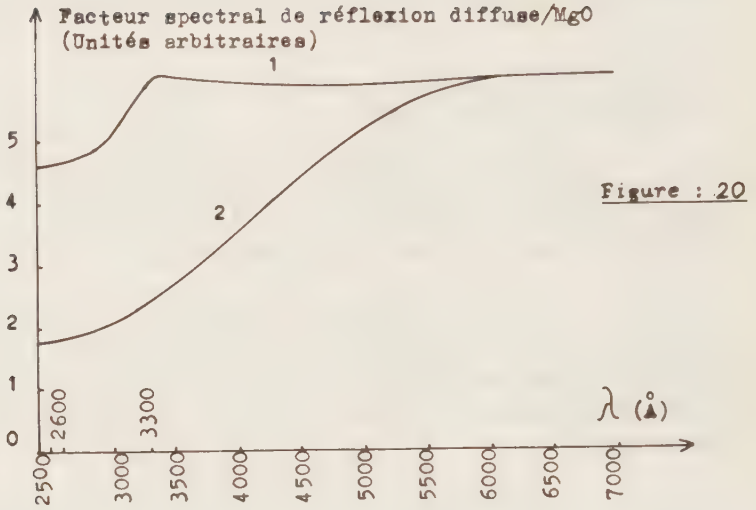
La formation de centres colorés a été étudiée par de nombreux auteurs, notamment dans le cas des halogénures alcalins(14) (15). Elle a été également observée sur quelques produits commerciaux tels que les halophosphates de calcium (16) (17), mais elle n'a pas été signalée jusqu'ici pour le fluorogermanate de magnésium.

On a enregistré les variations du facteur spectral de réflexion diffuse avant et après irradiation ; et l'on observe qu'entre 7000 Å et 2400 Å (limite de l'appareil enregistreur), ce facteur est pour la couche irradiée, inférieur à celui de la couche vierge. La diminution relative de ce facteur augmente régulièrement de 7000 à 3300 Å, ce qui explique la couleur brune prise par le produit ; pour les longueurs d'onde inférieures à 3300 Å, l'absorption supplémentaire due à l'irradiation n'est plus sélective (figure 20).

Les différents essais qui ont été effectués montrent que la coloration de l'échantillon n'apparaît que si la couche est irradiée sous vide, ou tout au moins si la pression d'air résiduelle est inférieure à 10^{-1} mm Hg. Le produit demeure blanc si la pression est plus élevée. Les spectres de réflexion diffuse d'une couche vierge et de la même couche irradiée pendant 20 heures à la pression atmosphérique sont pratiquement identiques, sauf dans la région visible où il semble que le facteur spectral de réflexion diffuse de la couche irradiée soit légèrement inférieur à celui de la couche vierge. Cette variation n'étant pas sélective, l'échantillon ne change pas de couleur. L'interposition de filtres entre le brûleur et la couche montre que seules les radiations de courte longueur d'onde (inférieure à 3000 Å) sont responsables de cette coloration.

On doit noter enfin que l'échantillon n'est coloré qu'en surface.

Remarque : Par la suite le terme "coloration" désignera toute augmentation d'absorption dans le domaine spectral compris entre 2400 et 7000 Å.



Figures : 20 et 21 : Courbes 1 : couches vierges
Courbes 2 : après 20 heures d'irradiation sous vide
Courbe 3 : après blanchiment thermique
Courbe 4 : après 20 heures d'irradiation sous vide
Courbe 5 : après blanchiment optique

II - PHENOMENE DE BLANCHIMENT

1°) Blanchiment optique

Il est possible de blanchir une couche colorée en la soumettant dans l'air, au rayonnement total du brûleur. Après quelques heures d'exposition, c'est-à-dire au bout d'un temps très inférieur à celui qui avait provoqué la coloration de l'échantillon sous la même irradiation, la courbe représentant, entre 7000 et 2400 Å, la variation du facteur spectral de réflexion diffuse, ne diffère pas sensiblement de celle que donne la couche vierge ; il semble cependant que dans le spectre visible, le facteur spectral de réflexion diffuse soit un peu plus faible et qu'il corresponde à celui d'une couche vierge irradiée pendant 20 heures à la pression atmosphérique (figure 21). L'interposition de filtres entre l'échantillon et le brûleur montre que toutes les radiations visibles et ultra-violettes participent au blanchiment de l'échantillon coloré.

Remarque : Dans ce qui suit, le terme "blanchiment" caractérisera une diminution d'absorption de la couche irradiée, pour toutes les longueurs d'onde comprises entre 2400 et 7000 Å.

Il est possible de répéter plusieurs fois sur la même couche, les opérations de coloration et de blanchiment optique ; les phénomènes sont pratiquement réversibles.

2°) Blanchiment thermique

Un autre procédé de blanchiment consiste à chauffer progressivement une couche colorée, dans l'air à la pression atmosphérique de 200 à 500° C ; la durée totale de l'opération est d'environ une heure, mais l'on prend soin de ne porter l'échantillon à 500° C que pendant quelques minutes seulement. Après ce traitement, la courbe représentant entre 7000 et 2400 Å, la variation du facteur spectral de réflexion diffuse ne diffère pas sensiblement de la courbe que fournissait primitivement la même couche, avant toute irradiation (figure 21). Contrairement à l'effet produit par le blanchiment optique, il ne subsiste dans ce cas, aucune diminution du facteur spectral de réflexion diffuse dans le visible.

La couche ainsi blanchie peut être colorée de la même façon qu'une couche vierge, et blanchie à nouveau, soit optiquement, soit thermiquement.

CONCLUSION

- Comme la coloration apparaît par irradiation sous vide et que le blanchiment se produit sous l'action du rayonnement en présence d'air, on est amené à penser que ces phénomènes font intervenir l'oxygène, comme les variations de la photoconductibilité étudiées précédemment.

- La coloration obtenue est une coloration persistante qui ne s'affaiblit que très peu, même si l'échantillon est exposé dans l'air à la lumière du jour.

III - ETUDE DE LA COLORATION ET DU BLANCHIMENT EN ATMOSPHERE D'OXYGENE

1°) Conditions opératoires

L'oxygène utilisé est desséché par passage dans un piège à air liquide, et il n'est introduit dans l'enceinte qu'après dégazage de l'échantillon pendant quelques heures, à la température ambiante sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mm Hg. Avant toute mesure, la canalisation est remplie d'oxygène à deux reprises et chaque fois le gaz est évacué ; entre chaque remplissage on vérifie que la pression dans l'enceinte n'est pas supérieure à 10^{-5} mm Hg environ.

2°) Etude de la coloration

Cette étude montre qu'il est impossible de colorer un échantillon sous une pression d'oxygène de 0,1 mm Hg, ainsi nous n'avons observé aucune modification du spectre de réflexion diffuse d'une couche irradiée pendant 110 heures sous cette dernière pression.

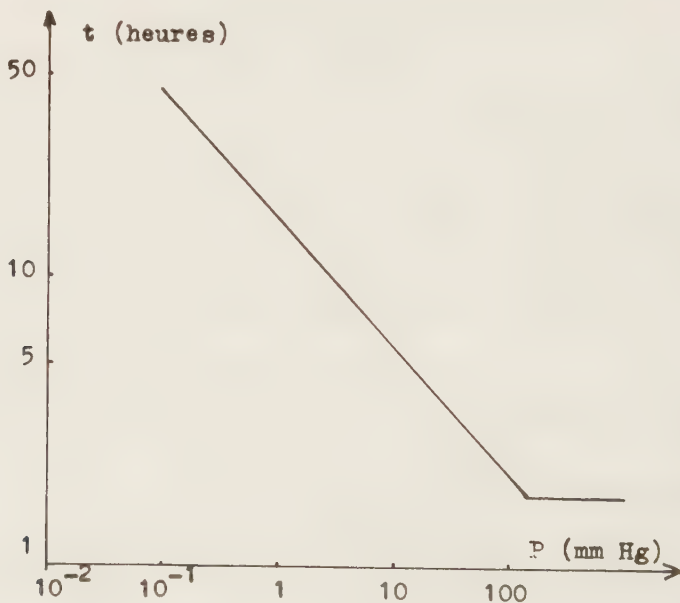


Figure : 22 - Etude du temps de blanchiment en fonction de la pression d'oxygène.

Par contre, lorsque la pression de l'oxygène est voisine du centième de mm Hg, on peut colorer l'échantillon dans les mêmes conditions que sous une pression plus faible.

Essais de coloration sous pression d'Argon

L'argon est introduit dans l'enceinte avec les mêmes précautions que l'oxygène et l'on a effectué les essais suivants :

1°) L'argon étant introduit sous une pression de 50 cm de Hg, une irradiation de 20 heures par le rayonnement du brûleur nu, provoque une légère diminution du facteur spectral de réflexion diffuse de 2400 à 7000 Å : ce qui se traduit par une faible coloration. La variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse est de 10 % à 3300 Å.

2°) Si la pression de l'argon est de 5 cm de Hg, une exposition de 20 heures au même rayonnement produit une diminution du facteur spectral de réflexion diffuse plus importante que dans le cas précédent, d'où une coloration plus intense. La variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse à 3300 Å est alors de 20 %, soit un peu inférieure à celle que l'on obtient dans les mêmes conditions sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mm Hg.

CONCLUSION

Ces expériences de coloration montrent que celle-ci se produit seulement si la pression partielle d'oxygène est inférieure à 0,1 mm Hg ; il semble en outre que les résultats obtenus sous atmosphère d'Argon mettent en évidence une influence de la pression totale du gaz qui surmonte l'échantillon.

3°) Etude du blanchiment en atmosphère d'oxygène

Cette étude montre que dans le domaine spectral 2400 - 7000 Å, l'accroissement du facteur spectral de réflexion diffuse par irradiation dans l'oxygène est le même pour toutes les pressions, si celles-ci sont comprises entre 0,1 et 160 mm Hg ; seul le temps nécessaire au blanchiment total varie. Ce dernier temps devient constant dans le domaine de pression 160 - 600 mm Hg, et il est inférieur de moitié à celui que nécessiterait une irradiation dans l'air à la pression atmosphérique.

Pour les pressions inférieures à 160 mm Hg, on observe une augmentation du temps de blanchiment quand la pression d'oxygène diminue. Si, pour l'état de coloration choisi, on porte en coordonnées logarithmiques, le temps nécessaire au blanchiment en fonction de la pression (figure 22), les points représentatifs se placent sensiblement sur une droite dont la pente négative est voisine de 0,9. En première approximation, le temps de blanchiment, dans les conditions indiquées, varierait donc en raison inverse de la pression.

Remarque

Nous avons constaté que, sur une couche se trouvant dans un état de coloration beaucoup plus avancé (diminution relative du facteur de réflexion diffuse égale à 0,75 pour la longueur d'onde 2500 Å), une irradiation de 10 heures sous une pression de 0,1 mm Hg ne produit aucune variation appréciable du facteur de réflexion.

CONCLUSION

Ces expériences nous conduisent à admettre que c'est effectivement l'oxygène qui est responsable du phénomène de coloration, et que celui-ci se produit seulement si la pression d'oxygène est inférieure à 0,1 mm Hg. Elles montrent en outre que si l'échantillon se trouve dans une atmosphère ne contenant pas d'oxygène, la pression du gaz qui surmonte l'échantillon intervient également.

On constate que sous des pressions d'oxygène comprises entre 600 et 160 mm Hg, la vitesse du blanchiment est indépendante de la pression, et qu'elle est pratiquement deux fois plus élevée que dans l'air. Par contre, lorsque la pression diminue jusqu'à 0,1 mm Hg, le temps de blanchiment augmente.

Enfin, il semble qu'il existe un domaine de pression pour lequel il n'est plus possible de colorer une couche vierge ou de blanchir une couche colorée ; ce domaine est très étroit et situé au voisinage de 0,1 mm Hg.



CHAPITRE III

ETUDE DE LA COLORATION ET DU BLANCHIMENT EN FONCTION DE LA DUREE D'IRRADIATION, DE L'INTENSITE ET DE LA LONGUEUR D'ONDE DU RAYONNEMENT INCIDENT.

I - ETUDE DES PHENOMENES DE COLORATION ET DE BLANCHIMENT EN FONC- TION DU TEMPS

1°) Conditions opératoires

La coloration est effectuée sous irradiation par le rayonnement du brûleur nu, l'échantillon étant placé à l'intérieur de l'enceinte dans laquelle règne une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mm Hg. L'étude du blanchiment est effectuée sous la même irradiation mais dans l'air à la pression atmosphérique.

Les enregistrements des spectres de réflexion diffuse sont effectués dans l'air, et nous n'avons constaté au cours de ces enregistrements aucune modification appréciable de l'état de coloration ou de blanchiment de la couche. Dans l'étude de l'établissement de la coloration, nous avons également remarqué que le passage dans l'air n'altérerait pas de façon décelable la loi de variation, en fonction du temps, du facteur spectral de réflexion diffuse de la couche. Si, après un passage dans l'air, on place la couche dans l'enceinte et qu'on l'irradie pendant 15 à 60 minutes, dès que la pression atteint 10^{-4} mm Hg, il ne se produit dans ces conditions aucune variation d'absorption, ainsi qu'on peut le constater en effectuant un nouvel enregistrement. Or, si les gaz qui restent absorbés après le passage dans l'air jouaient un rôle important, nous obtiendrions une diminution de l'absorption car les temps d'irradiation considérés sont insuffisants pour accentuer de façon décelable la coloration de l'échantillon.

2°) Etude de la coloration en fonction du temps

L'absorption supplémentaire obtenue par irradiation sous vide croît avec la durée de l'exposition, mais de façon différente pour les diverses radiations dans le domaine spectral 2400 - 7000 Å.

Pour caractériser l'influence de la durée d'irradiation sur la coloration prise par la couche, nous définissons un coefficient $\frac{\Delta P}{\Delta P_r}$, où ΔP représente la différence des facteurs spectraux de réflexion diffuse de la couche vierge et de la couche partiellement colorée, et ΔP_r la même différence pour la couche irradiée pendant 221 heures. La variation, avec la longueur d'onde, de ce coefficient est représentée pour différents temps d'irradiation sur la figure 23. Cette courbe montre que c'est dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à 3300 Å que se produit l'augmentation d'absorption la plus rapide, alors qu'au contraire, au voisinage de 5500 Å, cette variation est beaucoup plus lente.

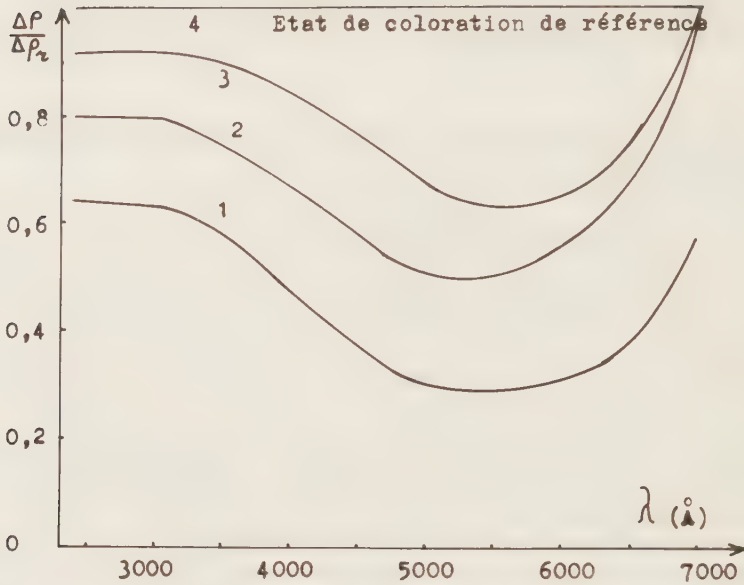


Figure : 23 - Courbe 1 - Après 60 heures d'irradiation sous vide
 Courbe 2 - " 80 " " " "
 Courbe 3 - " 138 " " " "
 Courbe 4 - " 221 " " " "

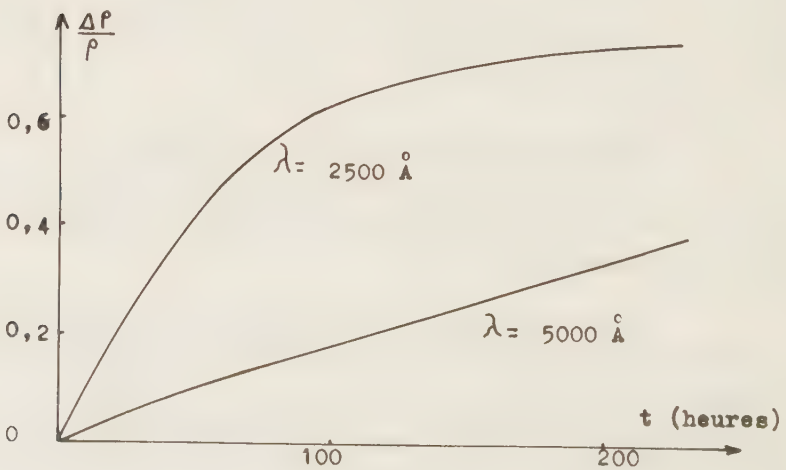


Figure : 24

Nous avons représenté (figure 24) en fonction du temps d'irradiation, pour les deux longueurs d'onde 2500 et 5000 Å, la variation relative $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ du facteur spectral de réflexion diffuse (où ρ est le facteur spectral de la couche vierge). Ces courbes montrent que cette variation relative, pour la longueur d'onde 2500 Å, croît rapidement durant les 100 premières heures d'irradiation pour tendre ensuite vers une valeur limite, alors qu'au contraire à 5000 Å, elle varie linéairement avec le temps à partir de 30 heures, ce qui explique la forme des courbes de la figure 23.

3°) Etude du blanchiment optique en fonction du temps d'irradiation

Le blanchiment se produit beaucoup plus rapidement que la coloration puisqu'il est possible de blanchir optiquement en 12 heures, une couche dont la coloration avait nécessité 200 heures d'irradiation. Comme la coloration, le blanchiment ne s'effectue pas suivant la même loi pour les différentes radiations. Nous avons représenté (figure 25), à partir de l'état de coloration de référence, le rapport de la variation $\Delta \rho$ du facteur spectral de réflexion diffuse entre la couche colorée et la même couche après différents temps de blanchiment, à la différence $\Delta \rho_r$ des valeurs de ce même facteur pour la couche vierge et la couche colorée. Ces courbes montrent que c'est dans le domaine de grande longueur d'onde que l'absorption décroît le plus rapidement, et que le blanchiment est au contraire beaucoup plus lent dans le domaine des courtes longueurs d'onde ; il est cependant total au-dessous de 3100 Å, après 12 heures 30 d'irradiation. Au-dessus de cette limite, il subsiste une absorption résiduelle qu'il n'est pas possible de faire disparaître par la méthode optique. Nous avons porté en fonction du temps d'irradiation (figure 26), pour les deux longueurs d'onde de 5000 et 2500 Å, le rapport $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ de la différence $\Delta \rho$ entre le facteur spectral de réflexion diffuse de la couche vierge et celui de la même couche colorée puis partiellement blanchie, au facteur spectral ρ de la couche vierge. Ces courbes montrent qu'à 5000 Å, le rapport $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ décroît très rapidement pendant les trois premières heures, pour tendre vers une valeur limite au bout de 12 heures d'irradiation environ. Par contre, la diminution du rapport $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ pour la longueur d'onde 2500 Å, s'effectue linéairement en fonction du temps.

CONCLUSION

- L'augmentation d'absorption obtenue par irradiation sous vide de l'échantillon ne varie pas de la même manière, avec la durée de l'exposition, pour toutes les longueurs d'onde. Pour le domaine spectral situé au-dessous de 3000 Å, la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse augmente d'abord très rapidement, et tend vers une limite au bout de 200 heures d'irradiation. Au contraire, pour le domaine spectral voisin de 5000 Å, cette variation relative est une fonction sensiblement linéaire du temps, tout au moins après les 30 premières heures d'irradiation.

C'est au contraire le domaine spectral de grande longueur d'onde

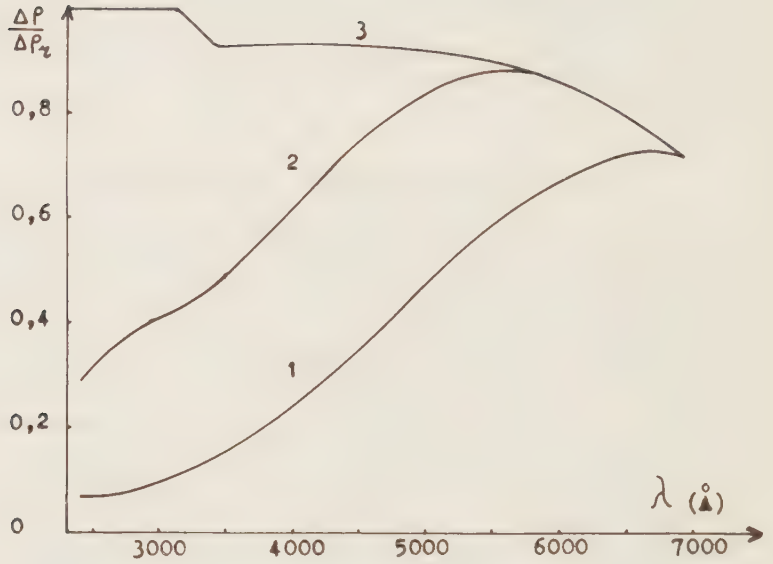


Figure : 25 - Courbe 1 - Après 1 heure 30 d'irradiation dans l'air
Courbe 2 - " 4 heures 30 " " "
Courbe 3 - " 12 heures 30 " " "

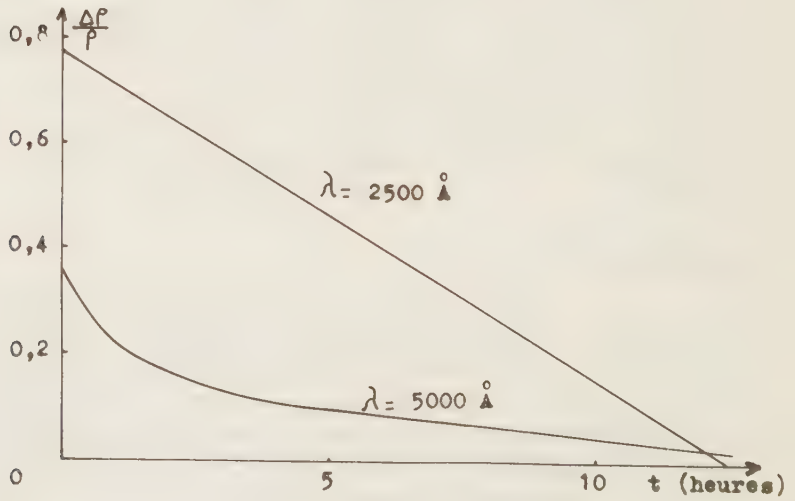


Figure : 26

(au voisinage de $5000 \text{ \AA}$) dont le blanchiment est le plus rapide, et la diminution d'absorption au voisinage de $2500 \text{ \AA}$ varie de façon sensiblement linéaire avec la durée de l'irradiation.

- Nous avons constaté que les spectres de réflexion diffuse sont pratiquement identiques dans le domaine de longueur d'onde supérieure à $3000 \text{ \AA}$ pour toutes les couches vierges, par contre au-dessous de cette limite nous avons observé, suivant les couches, des variations du facteur spectral ρ qui sont de l'ordre de 15 %. Pour chacune de ces couches, la loi d'établissement de la coloration est du même type, celle-ci ne s'effectue cependant pas toujours à la même vitesse, bien que les conditions d'irradiation et la pression dans l'enceinte restent les mêmes.

II - EFFICACITE RELATIVE DES DIFFERENTES RADIATIONS

A - Etude de la coloration

Il n'a pas été possible d'effectuer une étude préalable en fonction de l'éclairement énergétique et de la quantité totale d'énergie reçue par la couche. En effet, lorsque le flux incident est faible, l'incertitude sur les temps d'irradiation est beaucoup trop importante pour pouvoir tirer une conclusion valable des résultats obtenus, d'autant plus que la vitesse de coloration n'est pas la même pour différentes couches excitées dans des conditions identiques.

Efficacité relative des différentes radiations

Nous avons recherché au moyen de filtres, le domaine spectral responsable de la coloration. Les résultats obtenus sont les suivants :

1°) Les radiations de longueur d'onde supérieure à $3000 \text{ \AA}$, isolées en filtrant le rayonnement du brûleur avec le filtre "0160", n'ont aucune action sur le facteur spectral de réflexion diffuse dans tout le domaine spectral étudié, et de ce fait ne produisent aucune coloration.

2°) Les radiations supérieures à $2600 \text{ \AA}$, isolées en filtrant le rayonnement de la lampe à l'aide du "Corex D", provoquent une faible diminution du facteur spectral de réflexion diffuse entre 2400 et $6000 \text{ \AA}$ et par suite une légère coloration.

La courbe donnant, en fonction de la longueur d'onde, le facteur spectral de réflexion diffuse de la couche ainsi colorée, a même forme que celle d'une couche vierge exposée au rayonnement du brûleur nu, mais la couche est beaucoup moins absorbante. Ainsi, au bout de 90 heures d'irradiation, la diminution du facteur ρ est de l'ordre de celle qu'aurait donnée une irradiation de durée 5 heures par le rayonnement total du brûleur.

3°) Les radiations supérieures à $2200 \text{ \AA}$, isolées en filtrant le rayonnement du brûleur avec le "Vycor", provoquent au bout de 20 heures d'irradiation, une coloration importante. La diminution du facteur spectral de réflexion diffuse est voisine de celle que produit une exposition au rayonnement du brûleur nu de durée 10 heures.

En conclusion, on peut dire que seules les radiations de longueur d'onde inférieure à $3000 \text{ \AA}$ sont responsables de la coloration, et que les radiations de beaucoup les plus actives sont celles dont la longueur d'onde est inférieure à $2600 \text{ \AA}$.

Remarque

Contrairement aux halogénures alcalins (15) et au fluorophosphate de calcium (18), nous avons constaté que les rayons X (40 K V - 2 m A) ne produisent aucune variation du spectre de réflexion diffuse d'un échantillon vierge placé sous vide, tout au moins pour une exposition de 10 heures.

B - Etude du blanchiment

1°) Etude du blanchiment en fonction de la quantité d'énergie reçue par la couche.

Nous avons recherché si, comme dans le cas de la photoconductibilité, le blanchiment de l'échantillon dépend de la quantité d'énergie reçue par ce dernier. Cette étude est effectuée en partant, dans la mesure du possible, d'échantillons se trouvant dans le même état de coloration (60 heures d'irradiation par le rayonnement du brûleur nu). Les différents éclairagements énergétiques qui sont obtenus en affaiblissant le rayonnement total du brûleur à l'aide de grilles sont : $E = 0,0020 \text{ W/cm}^2$, $0,41 E = 0,0008 \text{ W/cm}^2$, $0,18 E = 0,0004 \text{ W/cm}^2$, et $0,08 E = 0,0002 \text{ W/cm}^2$.

Nous avons porté dans le tableau XII, le temps nécessaire au blanchiment total de l'échantillon pour ces différents éclairagements et la quantité d'énergie correspondante.

Tableau XII

Eclairement énergétique	:	Temps nécessaire au blanchiment	:	Quantité d'énergie
E	:	3 h.	:	3 E
0,41 E	:	4 h.	:	1,6 E
0,18 E	:	8 h.	:	1,5 E
0,08 E	:	45 h.	:	3,6 E

Ce tableau montre que pour les éclairagements utilisés, les quantités d'énergie nécessaires au blanchiment total de la couche sont du même ordre de grandeur. Toutefois, l'accord assez médiocre entre les valeurs du produit Et figurant dans la dernière colonne, est certainement dû au fait que l'état de blanchiment total est assez mal défini et que la coloration initiale de la couche n'est pas rigoureusement la même dans les différents essais.

2°) Efficacité relative des diverses radiations

Comme nous l'avons vu précédemment, toutes les radiations visibles et ultraviolettes participent au blanchiment ; nous avons donc cherché à déterminer, à l'aide de filtres, le domaine spectral le plus efficace.

Dans ces expériences, nous avons pris soin :

- de maintenir constant et égal à 20 heures, le temps d'irradiation, le brûleur étant toujours placé à 32 cm de la couche.
- d'effectuer les différentes mesures sur une même couche. Après chaque blanchiment partiel, la couche est à nouveau colorée par le rayonnement du brûleur nu.

Dans le tableau XIII, nous avons porté pour quelques domaines spectraux, le rapport de la différence des facteurs spectraux de réflexion diffuse de la couche partiellement blanchie et de la couche colorée, à la différence des mêmes facteurs pour la couche vierge et la couche colorée.

Tableau XIII

Filtre	2500 Å	3000 Å	3500 Å	4000 Å	4500 Å	5000 Å
Corex D	0,81	0,90	0,92	0,90	0,88	0,89
Corning 7380	0,21	0,44	0,58	0,71	0,82	0,89
Wratten 2 B	0,09	0,20	0,32	0,46	0,57	0,67
Verre de Bagneaux	0	0,06	0,10	0,14	0,31	0,42

Les résultats portés dans le tableau XIII semblent mettre en évidence un effet sélectif des radiations de longueur d'onde supérieure à 3450 Å, dans le blanchiment d'une couche colorée : c'est ce que nous allons tenter de vérifier dans ce qui suit :

1°) Etude du blanchiment en fonction de l'éclairement énergétique de la couche

On peut vérifier que si la composition spectrale du rayonnement incident reste la même et si les temps d'irradiation sont convenablement choisis, la variation relative $\frac{\Delta \rho}{\rho_c}$ du facteur spectral de réflexion diffuse de la couche colorée (ρ_c) est la même dans l'intervalle 2400 - 7000 Å, quel que soit l'éclairement énergétique. Il suffit en effet, de tracer en fonction de la longueur d'onde, les courbes représentant le rapport $\frac{\Delta \rho}{\rho_c}$ pour les différents éclaircissements énergétiques considérés, en choisissant les temps d'exposition au rayonnement global du brûleur de manière que ce rapport ait la même valeur à 2500 Å (figures 27 - 28 - 29 - courbes D). Pour l'état de coloration choisi, ces courbes sont sensiblement des droites.

2°) Influence de la longueur d'onde du rayonnement incident sur le blanchiment optique

Nous avons tracé (figures 27 - 28 - 29), pour chaque domaine spectral isolé, les courbes (C) représentant en fonction de la longueur d'onde, la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse de la couche colorée, après 20 heures d'irradiation. La comparaison des courbes (C) et (D) fait apparaître un effet sélectif des radiations de longueur d'onde supérieure à 3450 Å, dans le blanchiment d'une couche colorée.

CONCLUSION

L'étude de la coloration montre que seules sont réellement efficaces les radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 2600 Å. L'étude du blanchiment en fonction de l'éclairement énergétique ayant montré que ce phénomène dépendait sensiblement de la quantité d'énergie, nous pouvons penser qu'il en est de même de la coloration. Par suite, il est possible de définir un coefficient d'efficacité k des bandes spectrales isolées, par le rapport des quantités d'énergie qui fournissent le même état de coloration, lorsque le rayonnement incident comprend l'un des domaines spectraux et la totalité du rayonnement efficace. Les valeurs de k ainsi obtenues sont portées tableau XIV.

Tableau XIV

:	Filtres	:	Vycor	:	Corex D	:	Corning 0160	:
:		:		:		:		:
:	k	:	0,55	:	0,10	:	0,00	:

Figure : 27

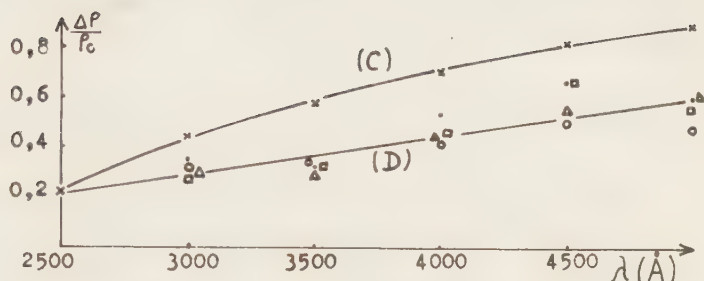


Figure : 28

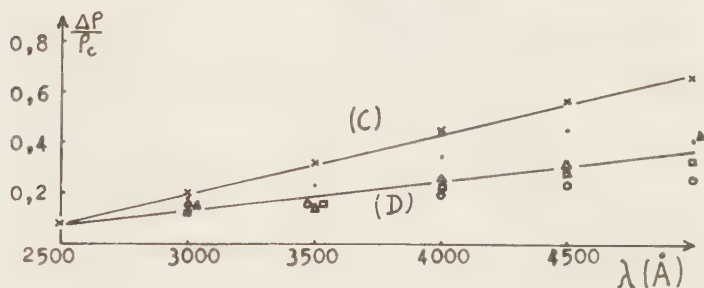
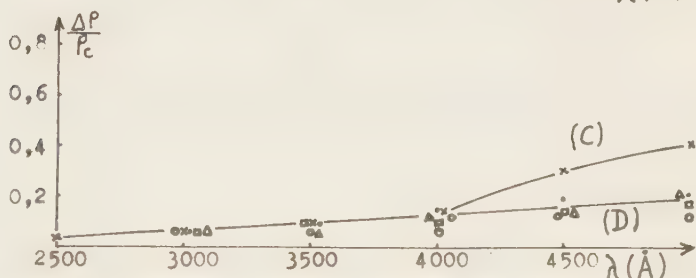


Figure : 29



Courbes (C) - après 20 heures d'irradiation par le rayonnement du brûleur filtré par les verres, 73°0 (fig.27), Wratten 2 B (fig.28) et le verre jaune de Bagneaux (fig.29).

Courbes (D) : . Après irradiation par le rayonnement du brûleur nu pendant 11 minutes (fig.27), 4 minutes 30 (fig.28) et 1 minute (fig.29).

o Après 33 minutes (fig.27), 13 minutes 30 (fig.28) et 4 minutes 30 (fig.29) d'irradiation par le rayonnement du brûleur affaibli par la grille n° I.

□ Après 1 heure 18 minutes (fig.27), 28 minutes (fig.28) et 12 minutes (fig.29) d'irradiation par le rayonnement du brûleur affaibli par la grille n° II.

Δ Après 8 heures 15 (fig.27), 3 heures 24 (fig.28) et 1 heure 18 (fig.29) d'irradiation par le rayonnement du brûleur affaibli par la grille n° III.

Toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 3450 Å sont capables de blanchir totalement une couche colorée. Les radiations de longueur d'onde supérieure, en revanche, possèdent un effet sélectif. Dans leur propre domaine, le blanchiment est important, alors qu'il est très faible dans la partie du spectre de courte longueur d'onde.

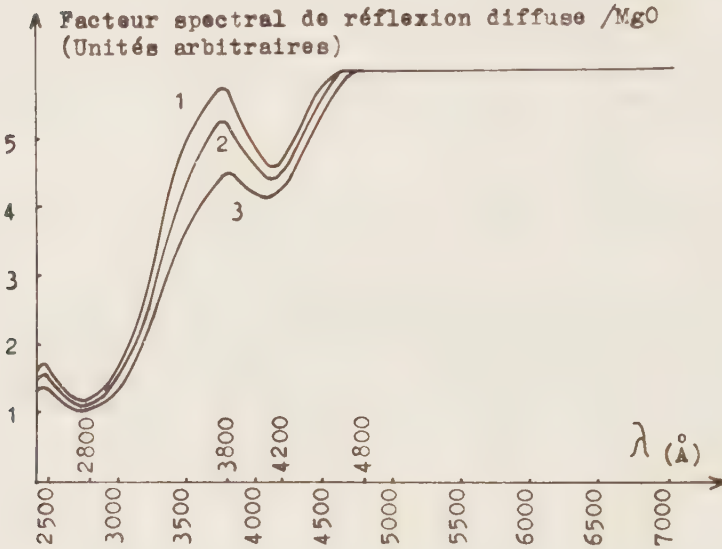


Figure : 30 - Courbe 1 : couche vierge
Courbe 2 : Après 45 heures d'irradiation sous vide
Courbe 3 : " 100 heures " " "



CHAPITRE IV

INFLUENCE DU MANGANESE SUR LA COLORATION

Nous avons recherché l'influence du manganèse sur la coloration en étudiant deux échantillons de fluorogermanate de magnésium, contenant (en poids) l'un 0,05 % et l'autre 0,4 % de manganèse.

I - FLUOROGERMANATE A 0,05 % Mn

1°) Irradiation sous vide

Nous avons représenté sur la figure 30, l'action d'une irradiation sous vide, sur le fluorogermanate de magnésium activé à 0,05 % de manganèse. On constate que, au-dessous de 4800 Å, la diminution du facteur spectral de réflexion diffuse est encore très faible au bout de 100 heures d'irradiation si on la compare à celle du produit sans activateur, et qu'elle est nulle au-dessus de cette limite. La variation la plus importante se situe au voisinage de 3500 Å.

Nous avons porté dans le tableau XV, pour quelques longueurs d'onde, la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse.

Tableau XV

2500 Å	2800 Å	3000 Å	3200 Å	3500 Å	3800 Å	4000 Å	4200 Å	4500 Å	4800 Å
0,21	0,15	0,15	0,19	0,26	0,22	0,17	0,09	0,08	0

2°) Blanchiment

Nous avons représenté sur la figure 31, la variation du facteur spectral de réflexion diffuse obtenue par irradiation dans l'air, de la couche irradiée sous vide. Cette courbe montre que la vitesse de blanchiment est élevée puisqu'après 1 heure 17 minutes d'irradiation, on n'observe plus aucune variation d'absorption.

Il semblerait que le blanchiment optique ne ramène pas tout à fait la couche à son état initial ; mais étant donné les faibles variations enregistrées, il est impossible d'en tirer une conclusion sûre.

II - FLUOROGERMANATE A 0,4 % Mn

Nous avons représenté sur la figure 32, l'influence sur le facteur spectral de réflexion diffuse, d'une irradiation prolongée sous vide de ce produit. On constate que la variation de ce facteur est encore plus faible que dans le cas

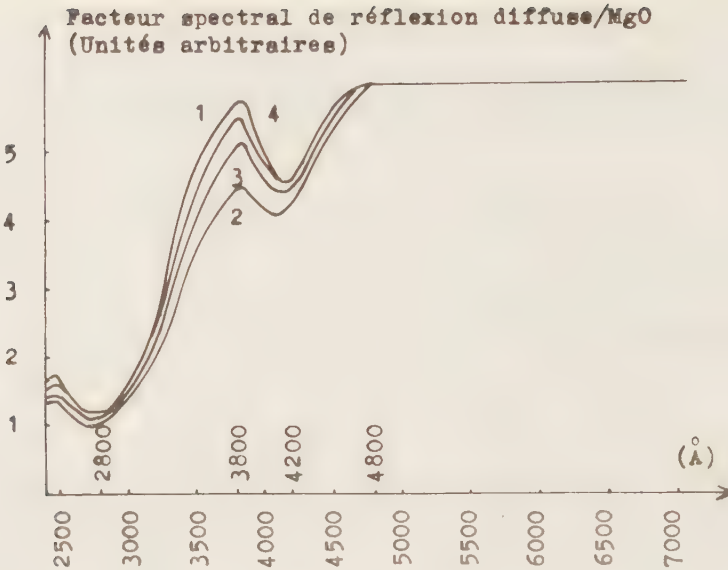


Figure 31 - Courbe 1 : couche vierge
Courbe 2 : Après 100 heures d'irradiation sous vide
Courbe 3 : Après 27 minutes d'irradiation dans l'air
Courbe 4 : Après 1 heure 27 minutes d'irradiation dans l'air.

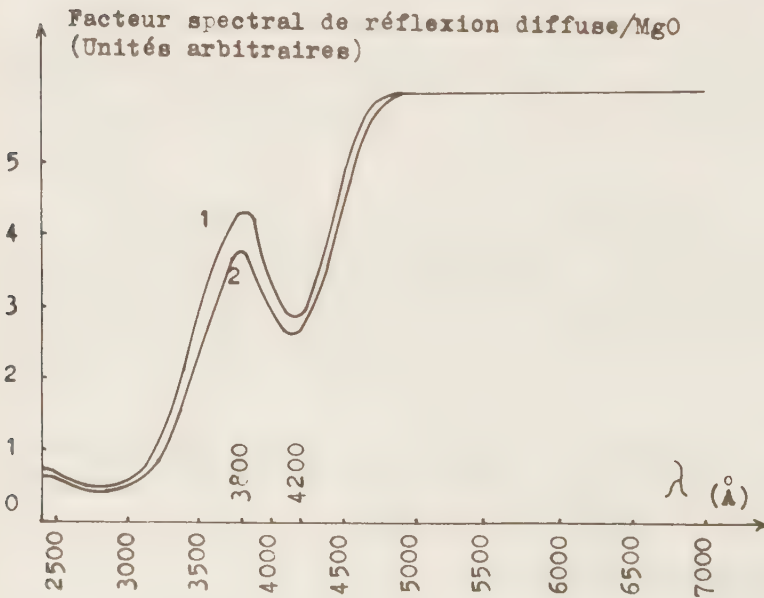


Figure : 32 - Courbe 1 : couche vierge
Courbe 2 : Après 113 heures d'irradiation sous vide.

précédent. Nous avons porté dans le tableau XVI, la variation relative, pour quelques longueurs d'onde, du facteur spectral de réflexion diffuse.

Tableau XVI

° 2500 Å	° 2800 Å	° 3000 Å	° 3500 Å	° 3800 Å	° 4000 Å	° 4200 Å	° 4500 Å	° 4800 Å
0, 11	0, 15	0, 15	0, 15	0, 14	0, 10	0, 08	0, 04	0

Au voisinage de 3500 Å, pour le même temps d'irradiation, la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse est donc environ deux fois plus faible que pour le produit activé à 0,05 % de manganèse.

CONCLUSION

- Lorsque le fluorogermanate de magnésium contient du manganèse, on n'observe pas d'augmentation d'absorption au-dessus de 4800 Å par irradiation ultraviolette sous vide. Pour les longueurs d'onde inférieures, la variation du facteur spectral de réflexion diffuse est d'autant plus faible que la teneur en manganèse est plus élevée, ce qui s'explique par le fait que le produit vierge est déjà très absorbant dans ce domaine.

- Les faibles variations d'absorption observées sont insuffisantes pour qu'il soit possible d'effectuer une étude spectrale du phénomène.



CHAPITRE V

SPECTRE DE REFLEXION DIFFUSE DU FLUOROGERMANATE DE MAGNESIUM SANS ACTIVATEUR, CHAUFFE DANS LE VIDE

I - ACCROISSEMENT DE L'ABSORPTION PAR CHAUFFAGE

Si l'on chauffe au voisinage de 500°C , sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, une couche vierge de fluorogermanate de magnésium sans manganèse (déposée dans un support en acier inoxydable), on constate que, après ce traitement, la couche a pris une teinte grise, qu'elle a perdu sa luminescence jaune et que son facteur spectral de réflexion diffuse est plus faible que celui de la couche vierge. Contrairement au cas de la coloration obtenue sous irradiation ultraviolette, la diminution de ce dernier facteur s'observe également pour les grandes longueurs d'onde jusqu'au voisinage de 2μ . Cette absorption encore très importante à $0,7\mu$, explique la teinte grise prise par l'échantillon.

Nous avons représenté sur la figure 33, le spectre de réflexion diffuse d'une couche vierge et de la même couche chauffée d'abord pendant 5 heures, puis à nouveau pendant 6 heures à 500°C . La figure 34 représente pour la même couche, la diminution relative du facteur spectral de réflexion diffuse. Comme dans le cas de la coloration par irradiation ultraviolette, cette diminution relative varie de plus en plus lentement quand la durée du traitement augmente.

La figure 34 montre que la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse présente un maximum très net entre $0,30$ et $0,40\mu$, contrairement à ce que l'on observe dans le cas de la coloration par irradiation ultraviolette pour laquelle, suivant l'état de coloration de la couche, le rapport $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ restait constant entre $0,24$ et $0,35\mu$ ou bien diminuait lentement.

II - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Afin de connaître le domaine de température responsable de cette augmentation d'absorption, nous avons soumis plusieurs couches à différentes températures.

1°) Domaine des températures supérieures à 500°C

L'enceinte dans laquelle est placée la couche étant en pyrex, nous nous sommes limités aux températures inférieures à 550°C .

Comme l'indique la figure 33, les températures comprises entre 500 et 520°C produisent une augmentation assez sensible de l'absorption dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à 2μ .

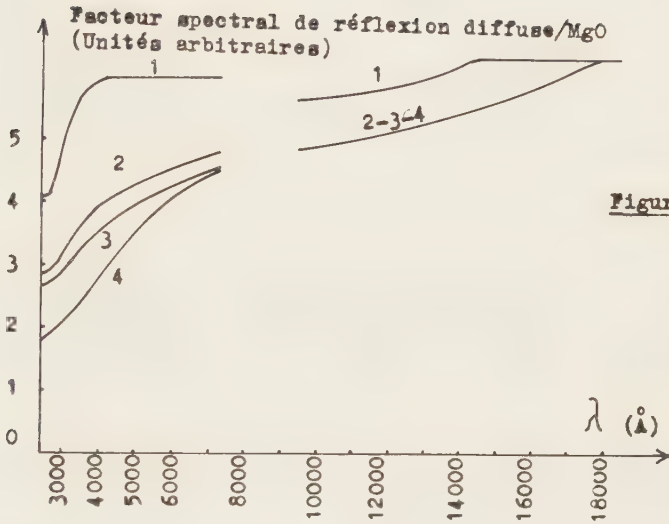


Figure : 33

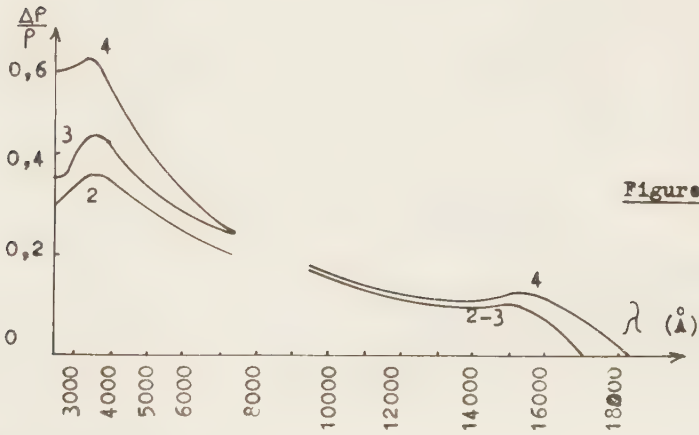


Figure : 34

Figures : 33 et 34

Courbe 1 - couche vierge

Courbes 2- après 5 heures de chauffage sous vide entre 500 et 520° C

Courbes 3- " 11 " " " " "

Courbes 4- " 70 " d'irradiation sous vide

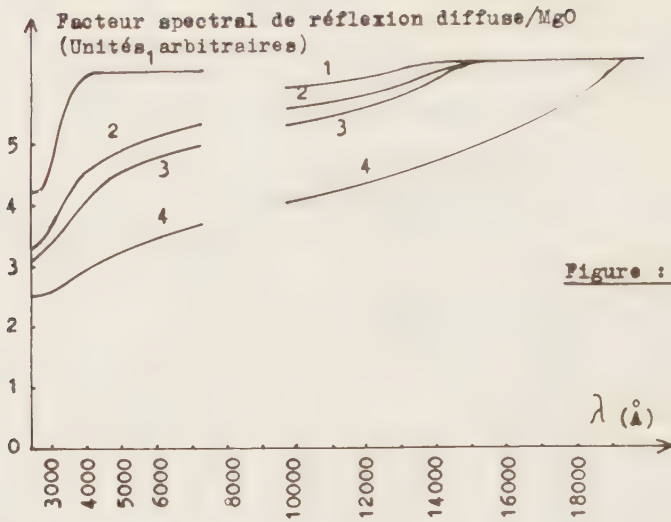


Figure : 35

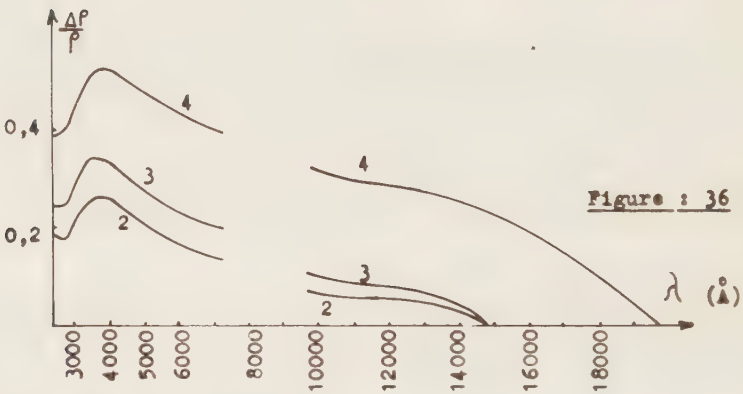


Figure : 36

Figures : 35 et 36

Courbe 1 : couche vierge

Courbes 2 : après 30 minutes de chauffage sous vide entre 500 et 520° C

Courbes 3 : " 2 heures 30 minutes " "

Courbes 4 : " 7 heures 15 minutes " " 500 et 550° C

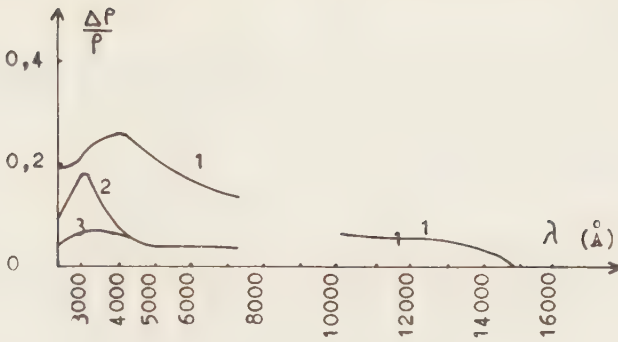


Figure : 37 -

Courbe 1 : couche chauffée 30 minutes entre 500 et 520° C, sous vide
 Courbe 2 : couche chauffée 8 heures entre 350 et 400° C, sous vide
 Courbe 3 : couche chauffée 24 heures entre 250 et 300° C, sous vide

La figure 35 représente le spectre de réflexion diffuse d'une couche ayant subi un traitement analogue au précédent mais de durée plus courte (courbes 2 et 3). Les variations relatives du facteur spectral de réflexion diffuse, qui correspondent à ces deux courbes (fig. 36), sont en accord avec celles de la figure 34. Par contre la courbe 4 de la figure 35, obtenue en chauffant l'échantillon jusqu'à 550° C, se trouve nettement au-dessous de la courbe 3 de la figure 33, bien qu'elle corresponde à un temps de chauffage plus court (7 heures au lieu de 11). Il semblerait donc que le phénomène devienne encore beaucoup plus important lorsque la température passe de 500 - 520° C à 550° C, principalement dans le domaine de longueurs d'onde 0,9 - 2 μ .

2°) Domaine des températures comprises entre 350 et 400° C

Nous avons chauffé, entre 350 et 400° C, sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, une couche vierge de fluorogermanate de magnésium sans manganèse pendant 8 heures. Nous avons alors constaté que dans le domaine 0,24 - 0,70 μ , l'absorption supplémentaire (courbe 2 - figure 37) était plus faible que dans le cas d'un chauffage à 500° C pendant 30 minutes (courbe 1, figure 37). Par suite, au-dessus de 0,70 μ , la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse est négligeable. Au voisinage de 0,31 μ , la courbe présente un maximum, comme dans le cas précédent, mais légèrement déplacé du côté des courtes longueurs d'onde.

3°) Domaine des températures comprises entre 250 et 300° C

Après chauffage pendant 24 heures, entre 250 et 300° C, d'une couche vierge (courbe 3 - figure 37) on constate que la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse, dans le domaine 0,24 - 0,70 μ , est extrêmement faible mais qu'elle existe néanmoins. Par contre, au-dessus de 0,90 μ , on n'observe plus aucune absorption supplémentaire.

CONCLUSION

L'effet observé se manifeste avec intensité au-dessus de 500°C , il diminue considérablement lorsqu'on abaisse la température, et disparaît pratiquement au voisinage de 250°C .

Remarque

Il est possible, après avoir chauffé un échantillon entre 500 et 520°C (figure 33) d'accroître l'absorption ainsi créée en l'exposant sous vide, au rayonnement du brûleur (courbe 4 - figure 33). On observe alors (figure 34) que la diminution relative du facteur spectral de réflexion diffuse est surtout importante dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à $0,4\mu$, et que cette irradiation tend à faire disparaître le maximum de $\frac{\Delta\rho}{\rho}$. Au-dessus de $0,9\mu$, l'absorption supplémentaire créée par l'irradiation est pratiquement négligeable.

III - METHODES PERMETTANT DE REDUIRE L'EFFET D'UN CHAUFFAGE DANS LE VIDE

1°) Méthode optique

Comme dans le cas de la coloration par irradiation ultraviolette, il est possible de blanchir partiellement la couche chauffée entre 500 et 550°C sous vide (figure 38), en l'exposant au rayonnement du brûleur nu, dans l'air à la pression atmosphérique.

Nous avons représenté sur la figure 39, la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse au bout de différents temps d'irradiation. Ces courbes montrent qu'il est impossible de blanchir totalement la couche, il subsiste une absorption supplémentaire importante dans le domaine $0,31 - 1,54\mu$.

Il est également possible de blanchir une couche qui a été chauffée pendant 11 heures entre 500 et 520°C , puis irradiée sous vide. Les figures 40 et 41 montrent que le blanchiment s'effectue de façon analogue au cas précédent, mais la couche ayant été chauffée moins fortement, l'absorption qui subsiste après l'exposition dans l'air au rayonnement du brûleur est plus faible ; on observe notamment qu'elle est négligeable au-dessous de $0,27\mu$.

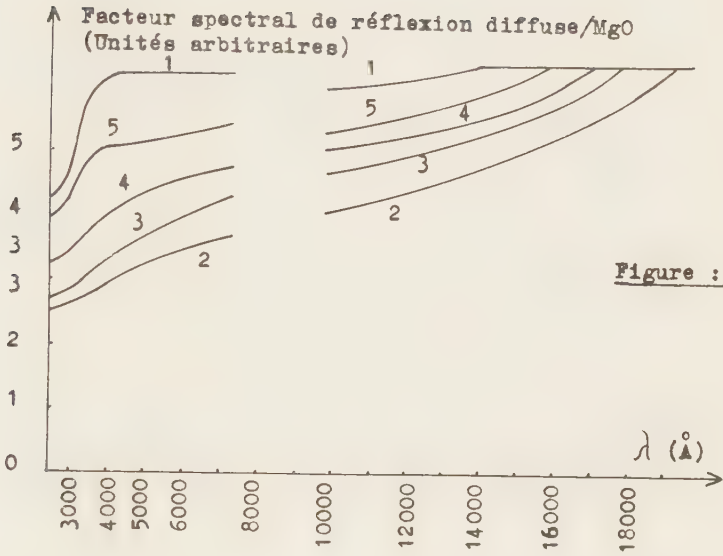


Figure : 38

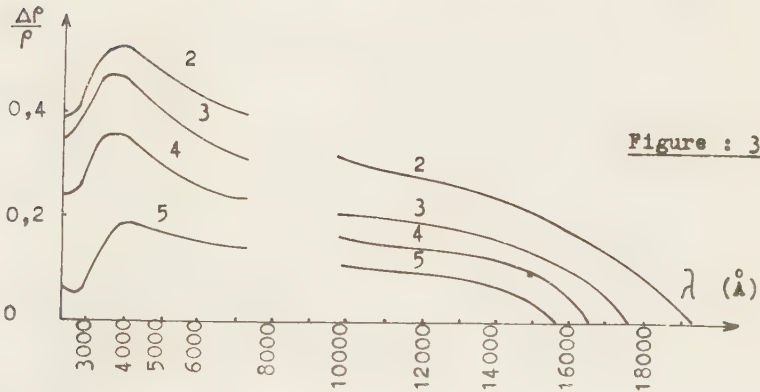


Figure : 39

Figures 38 et 39

Courbe 1 : couche vierge

Courbes 2 : après 7 heures de chauffage sous vide entre 500 et 550° C

Courbes 3 : après 2 heures 30 d'irradiation dans l'air

Courbes 4 : après 6 heures 35 d'irradiation dans l'air

Courbes 5 : après 14 heures 40 d'irradiation dans l'air.

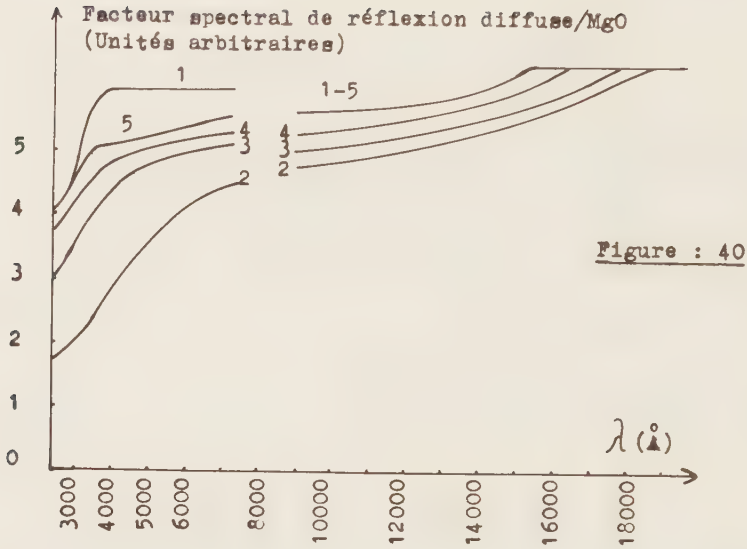


Figure : 40

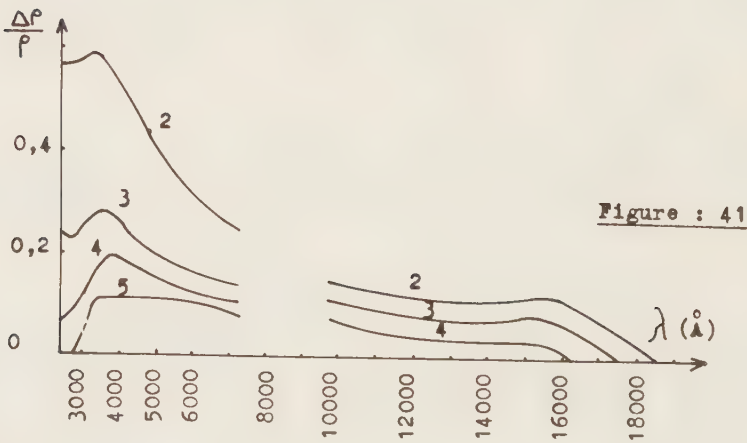


Figure : 41

Figures 40 et 41

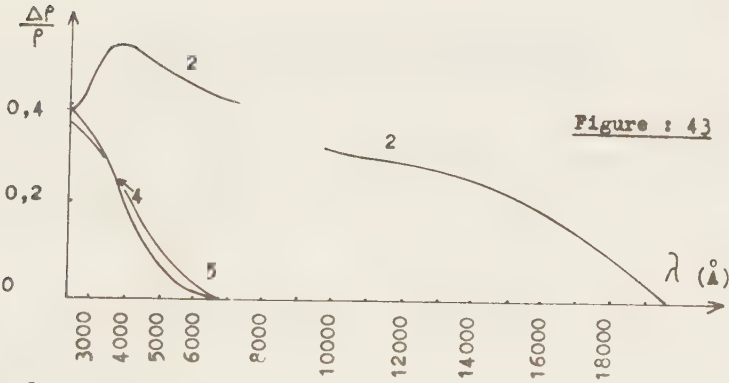
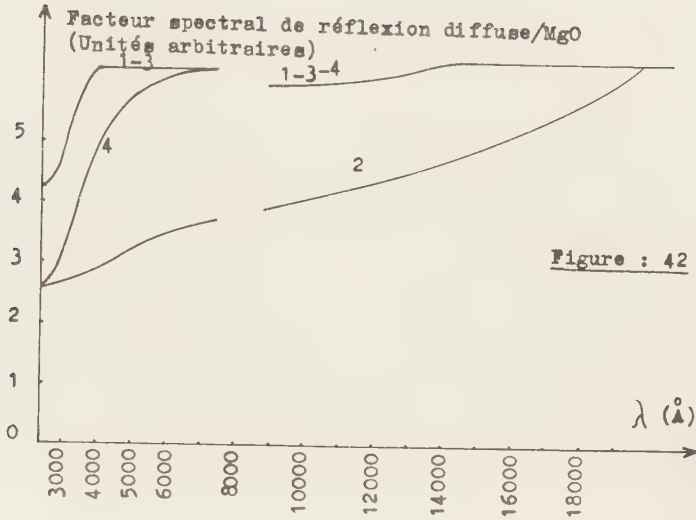
Courbe 1 : couche vierge

Courbes 2 : après 11 heures de chauffage entre 500 et 550° C, et 70 heures d'irradiation sous vide

Courbes 3 : après 2 heures 40 d'irradiation dans l'air

Courbes 4 : " 4 " 45 "

Courbes 5 : " 15 " 35 "



Figures 42 et 43

Courbe 1 : couche vierge

Courbe 2 : après 7 heures 15 de chauffage sous vide entre 500 et 550° C

Courbe 3 : après blanchiment thermique

Courbe 4 : après 25 heures d'irradiation sous vide.

2°) Traitement thermique

Un chauffage à 500° C dans l'air à la pression atmosphérique pendant deux heures, permet de ramener la couche à son état initial. Il semblerait donc que, comparativement à la couche colorée par irradiation ultraviolette, ce traitement thermique soit beaucoup plus long, puisque quelques minutes à 500° C suffisaient alors pour blanchir totalement l'échantillon.

Remarque

La couche ainsi traitée thermiquement possède le même spectre de réflexion diffuse que la couche vierge, et peut être colorée en l'exposant sous vide, au rayonnement du brûleur. Nous avons représenté sur la figure 42, l'action d'une irradiation de 25 heures, sous une pression de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, par le rayonnement total du brûleur. La figure 43 représente enfin la variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse de cette même couche d'abord chauffée 7 heures 15 entre 500 et 550° C (courbe 2), puis irradiée 25 heures (courbe 4) après avoir été blanchie thermiquement. La comparaison de cette courbe 4 et de la courbe 5, qui elle correspond à une couche irradiée 20 heures sous vide et n'ayant subi au préalable aucun autre traitement, semble montrer, à la précision des mesures près, que la couche régénérée thermiquement a bien sensiblement les mêmes propriétés qu'une couche vierge.

CONCLUSION

Le fluorogermanate de magnésium sans activateur chauffé sous vide au voisinage de 500° C pendant quelques heures, présente une absorption supplémentaire analogue à celle obtenue sous irradiation ultraviolette, mais s'étendant jusqu'au voisinage de 2μ . Cette absorption encore très importante à 7000 Å explique que l'échantillon prenne une teinte grise. La limite inférieure du domaine de température où se produit ce phénomène est voisine de 250° C, toutefois ce sont les températures supérieures à 500° C qui ont l'action la plus importante.

Il est possible de blanchir optiquement la couche ainsi traitée, mais ce blanchiment n'est que partiel, l'absorption résiduelle est d'autant plus forte que l'échantillon a été chauffé à une température plus élevée. Seul un chauffage dans l'air à 500° C, de la couche ainsi colorée permet de la blanchir totalement, mais le temps de chauffage doit être relativement long (quelques heures).

On peut penser que le chauffage sous vide de l'échantillon a pour effet d'éliminer une partie de l'oxygène du réseau, créant ainsi un excès de germanium ou de magnésium, ce qui expliquerait la teinte grise prise par l'échantillon. Cette hypothèse semblerait confirmée par le fait qu'il faut porter l'échantillon pendant deux heures à 500° C dans l'air pour le régénérer, alors que quelques minutes suffisent pour le blanchir lorsqu'il est coloré par irradiation sous vide.

TROISIEME PARTIE

-O-O-O-

ETUDE DE LA PHOTODESORPTION
ET DE LA PHOTOSORPTION D'OXYGENE

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - DISPOSITIF UTILISE POUR LES MESURES DE DESORPTION

Afin de mettre en évidence le dégagement d'oxygène par irradiation ultraviolette du fluorogermanate de magnésium placé sous vide, nous avons dû réaliser le dispositif expérimental suivant. Il comporte :

1°) Une cellule dans laquelle la poudre est déposée. Cette cellule devait répondre simultanément à plusieurs conditions :

- avoir un volume suffisamment faible pour que le dégagement d'oxygène soit mesurable.
- présenter une grande surface sur laquelle serait déposé le produit.
- permettre une irradiation aussi complète que possible de la substance avec un éclaircissement suffisant.
- posséder une forme permettant de chauffer le dépôt et de le changer facilement.

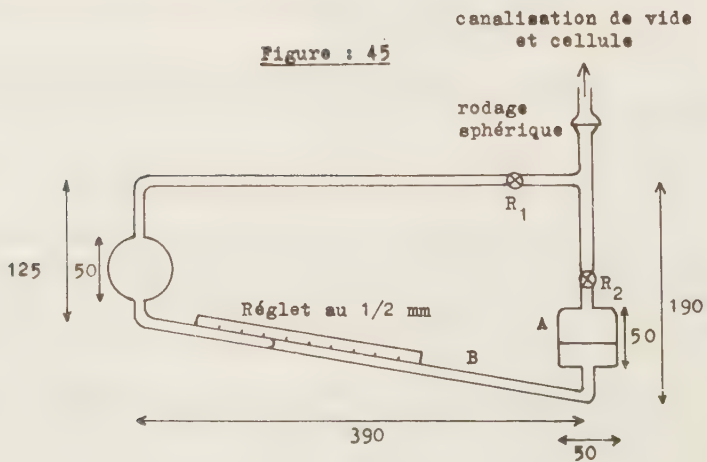
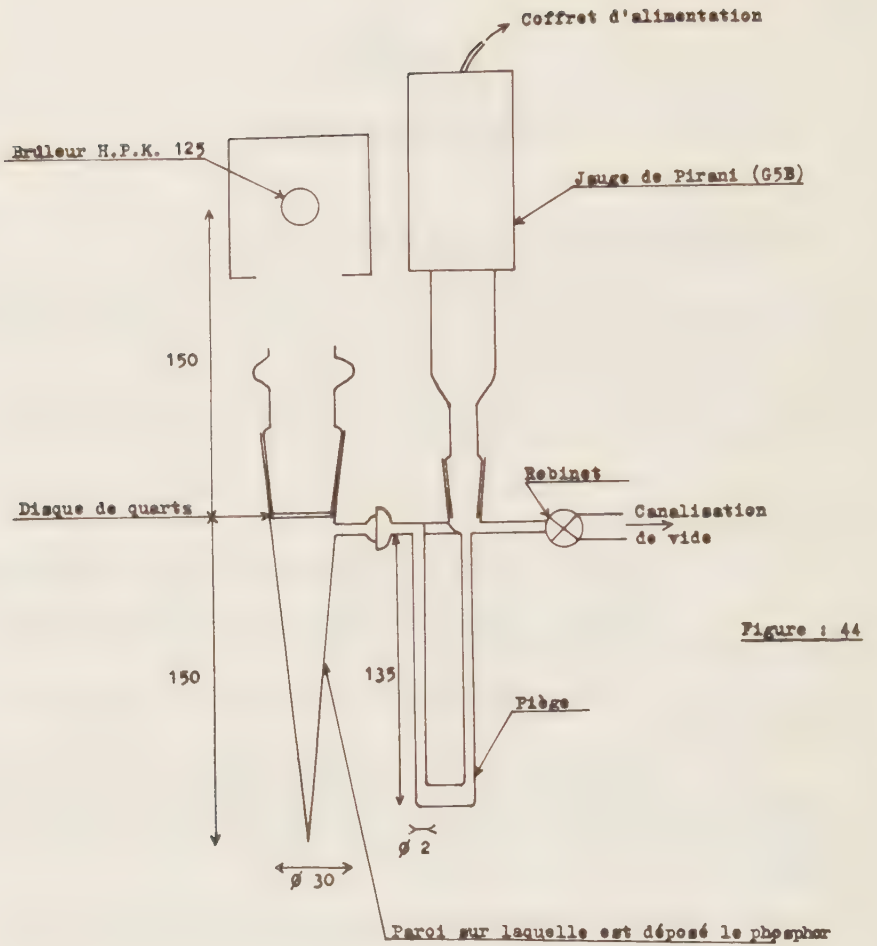
Ces conditions nous ont conduit à choisir une enceinte en pyrex de forme conique (figure 44). Le rodage fermant la partie supérieure de la cellule comporte un disque de quartz, collé à l'araldite, à travers lequel la poudre est irradiée.

2°) Une jauge destinée à la mesure des pressions, qui devait satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir une sensibilité suffisante dans un large domaine de pression (10^{-5} à quelques dixièmes de mm de Hg).
- posséder un volume très faible, ce qui excluait l'emploi d'une jauge de Mac Léod.
- pouvoir être raccordée facilement à l'ensemble du dispositif.

Nous avons en définitive choisi une jauge de Pirani (Edwards), type G5B, de volume 15 cm^3 , reliée à la canalisation à l'aide d'un rodage. Cette jauge permet de mesurer les pressions comprises entre 10^{-5} et 1 mm Hg, avec une précision variant de 0,5 % à 10 % suivant le domaine de pression considéré.

Afin de réduire au maximum le volume du dispositif, les différents éléments sont reliés entre eux par des tubes courts de 2 mm de diamètre. L'ensemble du dispositif dont le volume est d'environ 100 cm^3 , est raccordé à la canalisation de vide, ce qui permet d'y maintenir une pression résiduelle de l'ordre



de 10^{-5} mm Hg. Pour les pressions inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, la plus petite variation de pression décelable au moyen de ce dispositif est de 10^{-4} mm Hg, ce qui correspond à un poids d'oxygène désorbé de $1,7 \cdot 10^{-8}$ g.

II - DISPOSITIF UTILISE POUR LES MESURES D'ADSORPTION

Les mesures d'adsorption d'oxygène par le fluorogermanate de magnésium devant être effectuées sous des pressions de l'ordre du cm Hg, la jauge Edwards était inutilisable. Aussi, pour mettre en évidence ces variations de pression (qui sont de l'ordre de quelques 10^{-1} mm Hg), avons-nous eu recours à un manomètre différentiel (figure 45), dont l'une des branches (B) fait un angle de 10° avec l'horizontale.

Liquide manométrique

Nous avons utilisé le phtalate de dibutyle qui, étant saturé, absorbe très peu l'oxygène. Sa densité à 20° C est de 1,0467, et sa pression de vapeur saturante de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg à 25° C.

Sensibilité

Les déplacements Δl du liquide manométrique le long du tube incliné, sont lus sur un régle gradué au 1/2 mm. La section de la branche A étant très supérieure à celle de la branche B, on peut, pour une variation de pression ΔP dans la branche A, négliger la variation de hauteur du liquide manométrique dans cette même branche. Par suite, la variation de pression ΔP correspondant à un déplacement Δl du phtalate de dibutyle sera :

$$\Delta P \text{ (mm Hg)} = \Delta l \text{ (mm)} \sin 10^\circ \frac{\text{densité du phtalate}}{\text{densité du Hg}}$$

soit pour un déplacement Δl de 0,5 mm :

$$\Delta P = 0,5 \times 0,174 \times \frac{1,047}{13,6} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$$

En définitive, la sensibilité du manomètre ainsi réalisé est de l'ordre de 10^{-2} mm Hg.

Ce manomètre, dont les deux branches peuvent être isolées au moyen des robinets R_1 et R_2 , est relié à la canalisation de vide et à la cellule au moyen d'un rodage sphérique.

III - TECHNIQUE DE DEPOT DU FLUOROGERMANATE DE MAGNESIUM

Le fluorogermanate de magnésium pilé et tamisé est mis en suspension dans l'alcool méthylique RP, puis, le mélange étant versé dans la cellule, le dépôt est réalisé en maintenant cette dernière presque horizontale et en la faisant tourner lentement autour de son axe, jusqu'à évaporation totale de l'alcool. Cette évaporation est accélérée en exposant la cellule au rayonnement d'une lampe SP 231 (Philips).

Il est ainsi possible d'obtenir un dépôt à peu près uniforme sur toute la surface de la cellule. Le poids de poudre utilisé, fixé à 1 gramme, recouvre les 2/3 de la surface utile de la cellule, soit environ 40 cm².

IV - SOURCE DE RADIATIONS

Les irradiations sont effectuées à l'aide d'un brûleur H.P.K. 125 (Philips) et d'une lentille de quartz placée entre ce dernier et la poudre. Dans ces conditions, l'éclairement énergétique moyen, E_m , de la couche est de l'ordre de 2,4 mW/cm², pour les radiations de longueur d'onde inférieure ou égale à 3650 Å.

Dans l'étude spectrale du phénomène, on a utilisé les filtres mentionnés dans le tableau XVII.

Tableau XVII

Filtre	Limite inférieure de la bande passante.	Eclairement énergétique moyen ($\lambda \leq 3650 \text{Å}$) W/cm ²
Vycor	2200 Å	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Corex D	2600 Å	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Corning 0160	3000 Å	$0,9 \cdot 10^{-3}$
Corning 7380	3450 Å	$0,4 \cdot 10^{-3}$

o
o o
o

CHAPITRE II

ETUDE DE LA PHOTODESORPTION

I - DEGAZAGE DE L'ECHANTILLON

Si l'on veut mettre en évidence le phénomène de désorption en mesurant à volume constant, l'augmentation de pression obtenue sous irradiation, on doit dégazer aussi parfaitement que possible le produit avant de l'irradier. Rappelons que, d'après J. DELAFOSSE et G. MONGODIN (19), le dégazage des métaux obéit aux lois empiriques suivantes :

- il croît très rapidement avec la température
- il décroît lentement dans le temps et ne tend jamais vers zéro à la température ambiante.
- un corps mis dans une enceinte sous vide, durant plusieurs dizaines d'heures, est d'autant mieux dégazé que la pression est plus faible.

1°) Variations de pression obtenues par chauffage du produit placé sous vide

Lorsqu'on chauffe un dépôt de fluorogermanate de magnésium, la cellule étant en communication avec la canalisation de vide dans laquelle la pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, on constate au moyen de la jauge de Pirani, que la pression dans la cellule croît très rapidement avec la température et passe par un maximum au voisinage de 100°C (figure 46). Lorsque la température s'élève au-dessus de 100°C , on observe une diminution de la pression, et c'est seulement quand la température atteint 500°C , que la pression croît de nouveau.

Interprétation

Le maximum de pression obtenu lorsque la température de la cellule est voisine de 100°C , est dû à la désorption des gaz et des vapeurs adsorbés à la surface du produit. Par contre, l'augmentation de pression observée au voisinage de 500°C pourrait être due à une perte d'oxygène du produit qui serait provoquée par sa décomposition. En effet, après ce traitement, l'échantillon a pris la teinte grise habituelle du fluorogermanate de magnésium chauffé sous vide à 500°C .

2°) Méthodes de dégazage

L'expérience précédente montre que pour dégazer efficacement le produit sans le décomposer, nous devons le porter à une température voisine de 100°C . Aussi avons-nous utilisé deux méthodes :

Première méthode : l'échantillon est maintenu à une température voisine de 100°C .

Lorsqu'on maintient la température de l'échantillon voisine de 100°C , la cellule étant en communication avec la canalisation de vide, on constate que la pression qui avait tout d'abord augmenté lors de l'élévation de température, décroît et présente au bout d'une heure, la même valeur qu'avant le chauffage. Il semblerait qu'à partir de cet instant, la température n'ait plus d'influence sur la désorption. On constate en effet que dans ces conditions, la durée totale du dégazage est encore de huit jours au lieu de 15 lorsqu'il est effectué à la température ambiante.

Deuxième méthode : chauffages rapides à 100°C .

Puisque l'expérience précédente montre que l'on obtient seulement une désorption importante pendant l'élévation de température, nous avons opté pour la solution suivante qui consiste à effectuer des chauffages successifs et rapides (de l'ordre de 30 minutes). Le chauffage est arrêté dès que le maximum de pression est atteint (figure 46)

Au cours de ces différents chauffages qui sont effectués à vitesse constante, la température pour laquelle le maximum de pression est atteint augmente, tandis que la valeur correspondante de la pression diminue. Nous avons représenté (figure 47), les variations de la pression au cours du dégazage d'une couche. Les maxima A, B, C, D correspondent aux chauffages successifs. Au bout de quatre ou cinq jours, le temps de chauffage total de la couche étant de deux ou trois heures, la pression résiduelle dans la cellule, en communication avec la canalisation de vide, est d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Si, lorsque cette pression est atteinte, on isole la cellule pendant une douzaine d'heures, on constate que la pression croît durant les premières heures pour tendre vers une limite correspondant à une pression de quelques 10^{-4} mm Hg ; nous admettrons alors que l'échantillon est convenablement dégazé.

II - ETUDE DE LA PHOTODESORPTION EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION

Dans toutes les expériences qui suivent, la surface de la couche est d'environ 40 cm^2 pour un poids de fluorogermanate de magnésium de 1 gramme. De plus, les irradiations sont arrêtées lorsque la pression atteint 0,1 ou 0,2 mm Hg, car la jauge ne permet pas d'apprécier correctement les pressions supérieures à ces valeurs.

Lorsqu'on expose au rayonnement du brûleur, une couche de fluorogermanate de magnésium préalablement dégazée par la méthode indiquée ci-dessus, la pression dans la cellule croît à peu près linéairement avec le temps d'irradiation (figure 48), sauf pendant la première heure au cours de laquelle la variation de pression, en fonction du temps, est plus rapide (figure 48). Ce dernier phénomène est vraisemblablement dû au fait que l'échantillon n'est pas totalement dégazé.

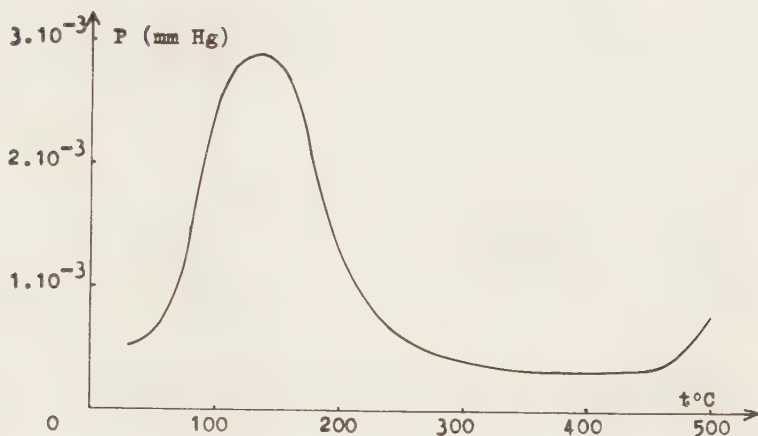


Figure : 46

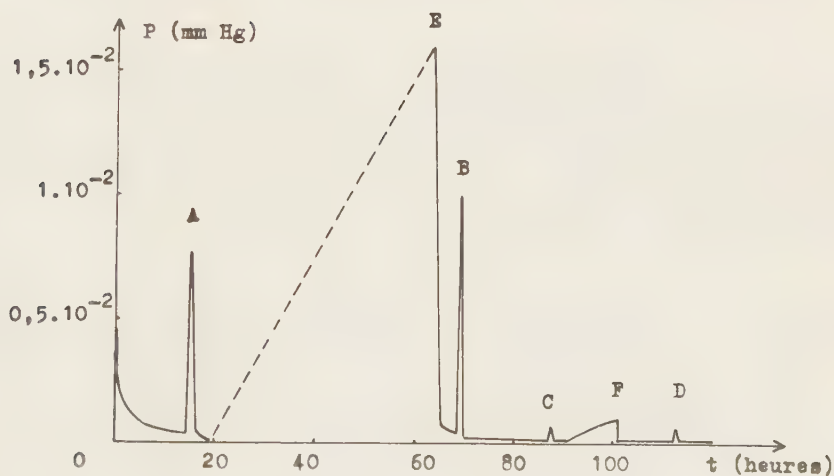


Figure : 47 - Les maxima A, B, C, D, correspondent à l'augmentation de pression pendant le chauffage. Les maxima E et F correspondent à la remontée de pression dans la cellule quand celle-ci est isolée.

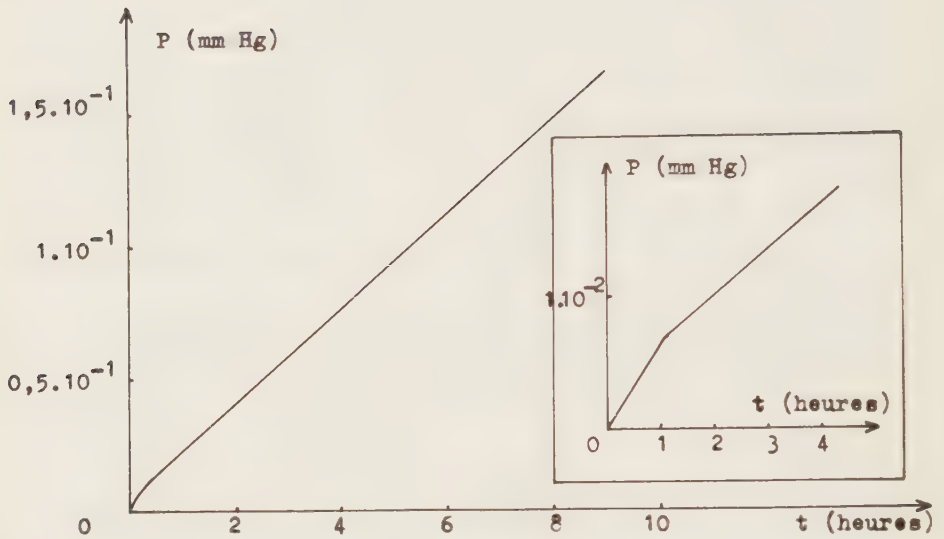


Figure : 48

Bien que l'augmentation de la pression en fonction du temps soit linéaire, on constate que si l'on procède à une deuxième irradiation de cette même couche, après l'avoir préalablement soumise à un nouveau dégazage, la courbe représentant la variation de la pression en fonction du temps d'irradiation est encore une droite (courbe II, figure 49), mais sa pente est inférieure à celle qui a été obtenue lors de la première expérience (courbe I, figure 49).

Nous avons représenté (figure 50), pour deux couches différentes, la quantité d'oxygène exprimée en grammes, perdue par le produit sous irradiation. Ces courbes montrent qu'au bout de 120 heures, elle est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} g. Ces courbes montrent également qu'il serait possible d'enlever davantage d'oxygène, car elles ne présentent pas d'amorce de saturation. En effet, après une perte de poids rapide pendant les cinquante premières heures, la quantité d'oxygène dégagée tend pratiquement vers une variation linéaire quand le temps d'irradiation croît. Etant donné la forme de la cellule, l'éclairement de la couche est faible et par suite, il faudrait irradier pendant un temps extrêmement long pour obtenir une saturation du phénomène.

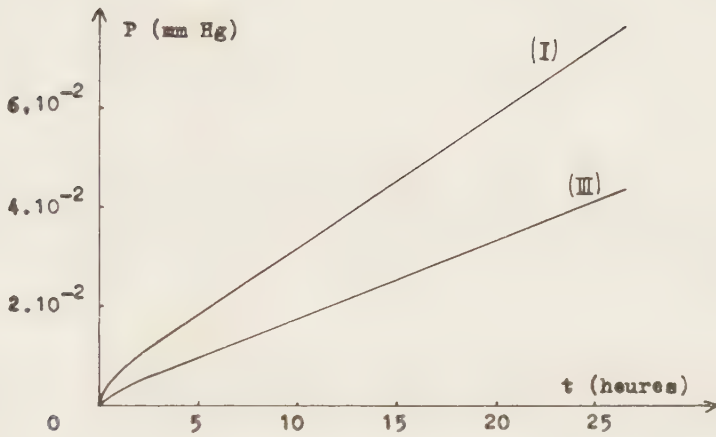


Figure : 49 - Courbe (I) : 1ère irradiation - Courbe (II) : 2ème irradiation.

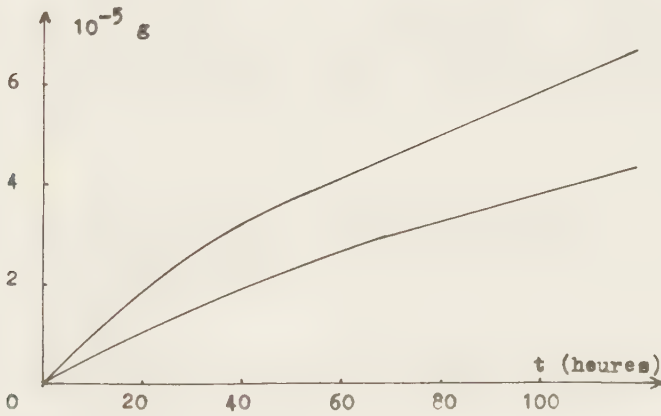


Figure : 50 - Quantités d'oxygène photodésorbées, en fonction du temps d'irradiation, pour deux couches différentes.

III - ETUDE DE LA PHOTODESORPTION EN FONCTION DE L'ECLAIREMENT ENERGETIQUE MOYEN

Nous avons représenté sur la figure 51, les variations de la pression en fonction du temps d'irradiation, pour différents éclairagements énergétiques moyens du dépôt, obtenus en affaiblissant le rayonnement du brûleur à l'aide de grilles. Les courbes I, II, III correspondent à trois couches différentes, pour lesquelles l'éclairement énergétique moyen de la poudre était respectivement E_m , $\frac{41}{100} E_m$ et $\frac{18}{100} E_m$.

Ces courbes montrent que pour les variations de pression et les temps d'irradiation considérés, l'augmentation de pression en fonction du temps d'irradiation est linéaire, quel que soit l'éclairement énergétique moyen, et que la pente de cette droite est d'autant plus faible que l'éclairement est lui-même plus faible.

Nous avons également recherché comment varie l'augmentation de pression en fonction de la quantité totale d'énergie reçue par la couche. Nous avons porté à cet effet dans le tableau XVIII, les pressions obtenues après des temps d'exposition qui ont été choisis de manière qu'aux différents éclairagements énergétiques moyens considérés, la quantité moyenne d'énergie reçue par la couche soit 130 Joules/cm².

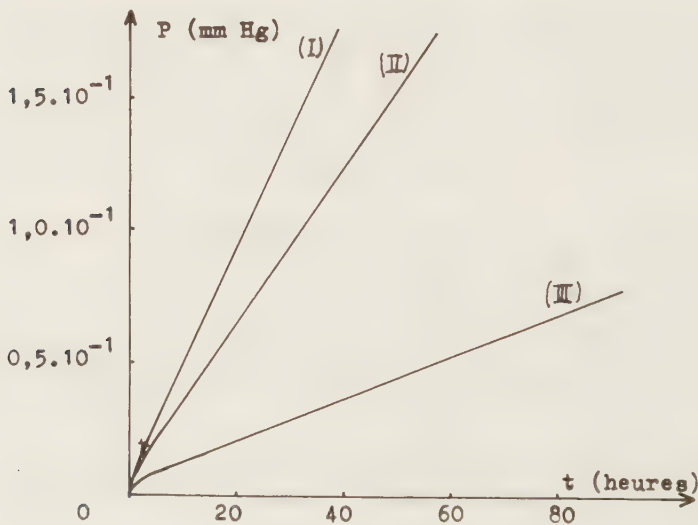


Figure : 51 - Variations de pression en fonction du temps obtenues sous les différents éclairagements : E_m (courbe I), $0,41 E_m$ (courbe II) et $0,18 E_m$ (courbe III).

Tableau XVIII

Eclairements énergétiques moyens	temps d'irradiation (heures)	Pressions (mm Hg)
E_m	15	$7,5 \cdot 10^{-2}$
$\frac{41}{100} E_m$	35	$11,2 \cdot 10^{-2}$
$\frac{18}{100} E_m$	83	$7,2 \cdot 10^{-2}$

Il semble, tout au moins en première approximation, que la quantité d'oxygène désorbée ne dépende que de l'énergie reçue par la couche. Par suite, la durée d'irradiation nécessaire pour obtenir la même pression, varie en raison inverse de l'éclairement énergétique moyen.

IV - EFFICACITE RELATIVE DES DIFFERENTES RADIATIONS

Afin de déterminer les radiations responsables de cette photodésorption, nous avons isolé successivement différents domaines spectraux à l'aide de filtres (cf. chapitre I). L'irradiation par chaque bande spectrale ainsi isolée, est effectuée sur une couche nouvellement préparée et dégazée par la méthode indiquée.

On a représenté sur les figures 52 et 53, les variations de pression en fonction du temps d'exposition, pour chacun des domaines spectraux étudiés. Les courbes montrent que la vitesse de désorption devient très faible lorsque la longueur d'onde des radiations excitatrices est supérieure à $2600 \text{ \AA}$.

L'étude précédente nous ayant indiqué que l'augmentation de pression dépendait en première approximation, de la quantité d'énergie reçue par la couche, nous avons évalué à partir des courbes des figures 52 et 53, l'efficacité des domaines spectraux considérés, en définissant un facteur k analogue à celui qui a été utilisé en photoconductibilité.

L'efficacité de chacune des bandes spectrales isolées, est caractérisée par le rapport k de la quantité d'énergie nécessaire pour obtenir avec le brûleur nu, une valeur donnée de la pression ; à la quantité d'énergie produisant le même effet, lorsque le rayonnement incident comprend l'un des domaines spectraux seulement. Cette valeur de la pression a été choisie égale à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$, elle est obtenue après 96 heures d'irradiation par le domaine spectral transmis par le verre "Corning 0160" ($\lambda > 3000 \text{ \AA}$), et elle se situe dans la partie linéaire

des courbes de photodésorption obtenues avec les autres bandes spectrales. Les valeurs du rapport k ainsi calculées, sont portées dans le tableau XIX.

Tableau XIX

Filtres	Limite inférieure de la bande passante	k
Flux total		1
Vycor	2200 Å	0,47
Corex D	2600 Å	0,13
Corning 0160	3000 Å	0,10

Comme nous l'avons déjà constaté sur les figures 52 et 53, les valeurs du rapport k montrent que l'efficacité des radiations excitatrices diminue rapidement lorsque leur longueur d'onde croît de 2200 à 3000 Å.

La valeur de k qui correspond au domaine spectral supérieur à 3000 Å, ainsi qu'une expérience effectuée en isolant les radiations de longueur d'onde supérieure à 3450 Å, semblent indiquer l'existence d'une sensibilité résiduelle dans le domaine 3000 - 3650 Å. Toutefois, étant donné la faible efficacité de ces radiations, les temps d'irradiation doivent être très longs, si bien que l'augmentation très faible de pression qui se manifeste toujours à l'obscurité, en raison du dégazage imparfait de l'échantillon, ne peut plus être négligée.

CONCLUSION

Les expériences précédentes mettent clairement en évidence l'existence d'une désorption d'oxygène par irradiation ultraviolette sous vide, du fluorogermanate de magnésium sans manganèse. Elles montrent de plus que cette quantité d'oxygène désorbée dépend en première approximation de la quantité d'énergie reçue par la couche. Enfin, seules les radiations de longueur d'onde inférieure à 2600 Å présentent une efficacité importante, un effet appréciable se manifeste entre 2600 et 3000 Å et il semble que cet effet puisse être décelé jusqu'à 3650 Å.

Influence du manganèse

Il est pratiquement impossible d'étudier la photodésorption de l'oxygène sur le fluorogermanate de magnésium activé par 0,4 % de manganèse. En effet, un dégazage médiocre du produit ne peut être obtenu qu'en le portant à une température voisine de 400° C, pendant un temps très long. Et nous n'avons mis ainsi en évidence qu'une photodésorption plus faible que dans le cas des échantillons non activés. Aussi les résultats obtenus ont-ils peu de valeur et ne peuvent-ils être comparés aux précédents, même si les dimensions des grains des deux produits étaient pratiquement identiques.

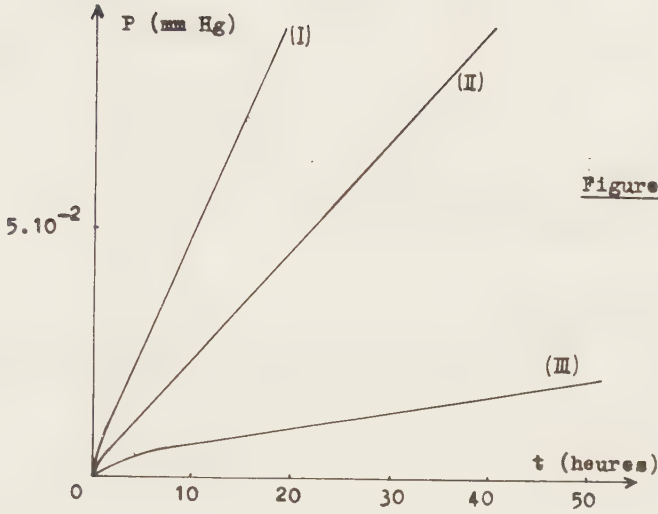


Figure : 52

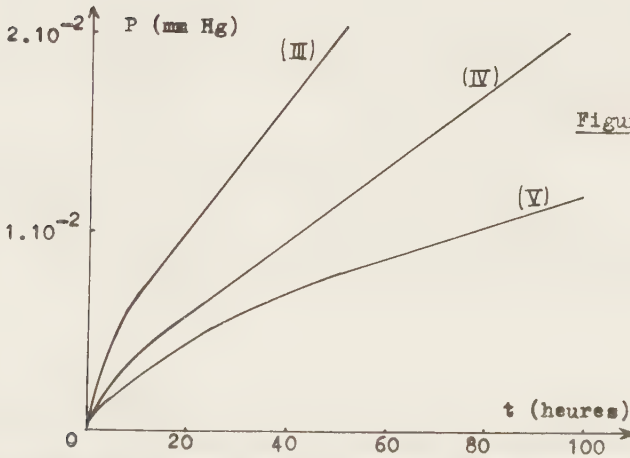


Figure : 53

Figures : 52 et 53 - Variations de pression, en fonction du temps, obtenues sous irradiation par le rayonnement du brûleur nu (courbe I) et par le même rayonnement filtré par les verres : Vycor (courbe II), Corex D (courbes III), O160 (courbe IV) et 7380 (courbe V).

CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE DE LA FIXATION D'OXYGENE PAR LE FLUOROGERMANATE DE MAGNESIUM-

Nous avons décrit dans les chapitres précédents, la méthode qui nous a permis de mettre en évidence le dégagement d'oxygène par irradiation ultraviolette sous vide, du fluorogermanate de magnésium. L'objet de ce chapitre est d'observer le phénomène inverse, à savoir la fixation d'oxygène, sous le même rayonnement, par le produit préalablement irradié sous vide.

I - MODE OPERATOIRE

Cette étude est effectuée sur une couche exposée sous vide au rayonnement du brûleur nu pendant 150 heures, de manière que la quantité d'oxygène dégagée soit de l'ordre de 10^{-4} g.

L'irradiation précédente étant terminée, on introduit dans la cellule initialement sous vide et dans le manomètre, de l'oxygène sous une pression de 2 cm de Hg. Cette pression a été choisie pour les raisons suivantes : d'une part, la variation relative de pression due à la fixation d'oxygène doit être en accord avec la sensibilité du manomètre ; d'autre part, les études de désensibilisation et de blanchiment optique montrent que, sous cette pression, le phénomène est encore suffisamment rapide pour être décelé.

L'oxygène étant introduit dans les différentes parties du dispositif, la branche B (figure 45) du manomètre est isolée, par suite toute diminution de pression dans la cellule, se traduira par un abaissement du niveau du liquide manométrique dans la branche (B).

Etude de la dérive du manomètre

A partir de l'instant où l'oxygène est introduit dans la cellule, les mesures s'étendent sur plusieurs dizaines d'heures, il est donc indispensable d'évaluer la dérive du manomètre.

Le phtalate de dibutyle étant préalablement dégazé, l'oxygène est introduit dans les deux branches, sous une pression de 2 cm Hg. Après stabilisation du niveau du phtalate dans la branche B, le manomètre est isolé à l'aide des robinets R_1 et R_2 . Nous désignons par Δl les déplacements du liquide manométrique par rapport à sa position d'équilibre, le long du tube incliné. Ces déplacements sont comptés positivement lorsqu'ils correspondent à un abaissement du niveau dans la branche B.

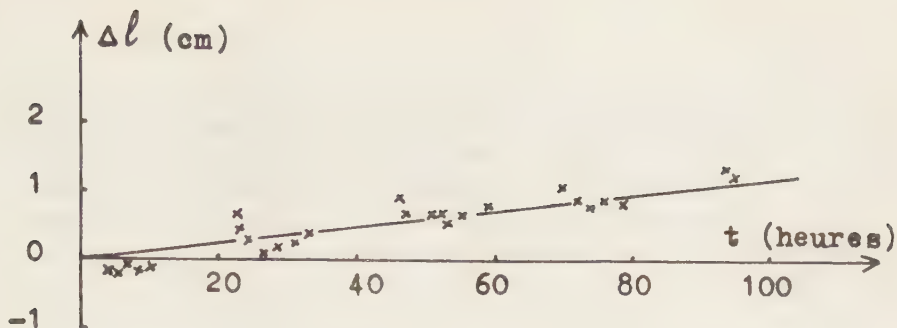


Figure : 54 - Dérive du manomètre.

Si l'on représente les variations de Δl en fonction du temps, la courbe obtenue (figure 54) est sensiblement une droite dont la pente qui est de l'ordre de 0,15 mm par heure, mesure la dérive du manomètre. De part et d'autre de cette droite (figure 54), on observe des oscillations qui sont vraisemblablement dues aux variations de température, lesquelles peuvent être de 5 à 6° pendant une journée. Or la masse volumique du phtalate de dibutyle croît de 1,049 à 1,053 g/cm², quand la température varie de 17 à 22° C, par suite le niveau du liquide manométrique s'élève dans la branche B.

La dérive observée est certainement due à une légère absorption d'oxygène par le phtalate, toutefois elle pourra être assimilée aux erreurs d'expérience car dans les expériences de sorption, elle sera beaucoup plus faible (environ d'un facteur égal à trois) que celle obtenue lorsque le manomètre est relié à la cellule, puisque pour la même quantité d'oxygène absorbée, le volume qui surmonte le phtalate dans la branche A, passera de 50 à 150 cm³.

II - MISE EN EVIDENCE DE LA FIXATION D'OXYGENE SOUS IRRADIATION

Nous avons successivement opéré de deux manières différentes

Première méthode

Afin d'éliminer l'erreur due à l'échauffement du gaz par le rayonnement infrarouge du brûleur, nous avons effectué des irradiations successives, séparées par des intervalles de temps suffisamment longs. Les variations de Δl en fonction du temps, sont représentées sur la figure 55, la deuxième et la troisième irradiation sont séparées par un intervalle de temps de 72 heures, destiné à contrôler la dérive du manomètre. En tenant compte de la variation de pression, due au refroidissement du gaz, et qui doit être ajoutée à la variation observée sous irradiation, nous pouvons en déduire la diminution de pression et par suite la quantité d'oxygène fixée par le produit, en fonction du temps d'irradiation (figure 56).

Cette courbe montre que, après une augmentation rapide durant les dix premières heures, la variation de la quantité d'oxygène fixée devient plus faible quand le temps d'irradiation croît. On constate d'autre part, qu'après 35 heures, alors que le phénomène de photosorption n'est pas terminé, la quantité d'oxygène fixée par le produit (voisine de $2,6 \cdot 10^{-4}$ g) est supérieure à celle préalablement désorbée par irradiation ultraviolette sous vide qui elle, était de l'ordre de 10^{-4} g.

Remarque

On doit noter qu'avant l'irradiation, la cellule est restée durant 4 heures en communication avec la branche A du manomètre et que, pendant cette période, aucune variation de pression autre que celle provenant de la dérive n'a été observée.

Deuxième méthode

Dans cette deuxième expérience, l'irradiation de la couche sous la même pression d'oxygène (2 cm Hg) est effectuée de façon continue. L'étude de la quantité d'oxygène fixée par le produit, en fonction du temps d'irradiation (figure 57), montre que la variation est rapide pendant les 50 premières heures, et que la loi de variation devient ensuite linéaire, lorsque le temps d'irradiation croît.

Au bout de 200 heures, alors que le phénomène n'est pas terminé, la quantité d'oxygène ainsi fixée est déjà du même ordre de grandeur que celle qui a été désorbée par irradiation ultraviolette sous vide, laquelle est de l'ordre de 10^{-4} g, elle lui est même légèrement supérieure.

Remarque

Le robinet R_1 (figure 45) ayant été fermé un quart d'heure après l'introduction de l'oxygène, et la cellule étant restée en communication pendant 46 heures avec la branche A, comme précédemment, aucune variation de pression n'a été observée, si l'on tient compte de la dérive du manomètre.

CONCLUSION

Ces expériences semblent bien montrer que sous une pression d'oxygène de 2 cm Hg, il est possible de fixer une quantité de gaz au moins égale à celle désorbée par irradiation ultraviolette sous vide de l'échantillon.

Les variations de pression, bien que nettement décelables lorsqu'elles sont observées pendant quelques dizaines d'heures, sont beaucoup trop faibles, vu le manomètre utilisé, pour permettre une étude spectrale du phénomène ; celle-ci nécessiterait en effet des temps d'irradiation considérables, pour des variations de pression plus faibles.

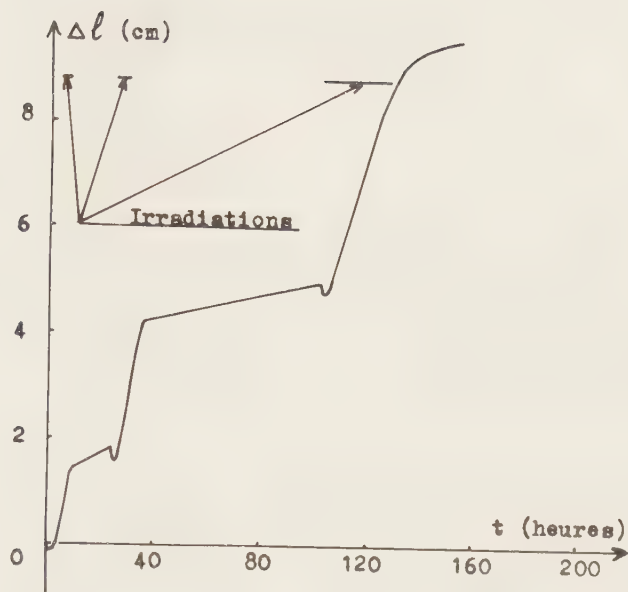


Figure : 55

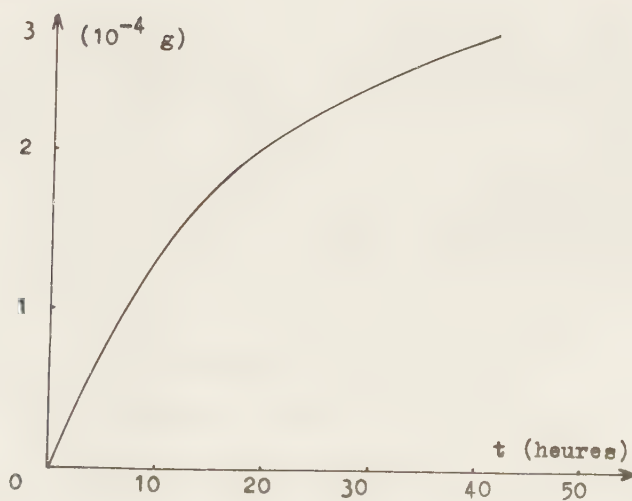


Figure : 56 - Quantité d'oxygène photosorbée en fonction du temps d'irradiation.

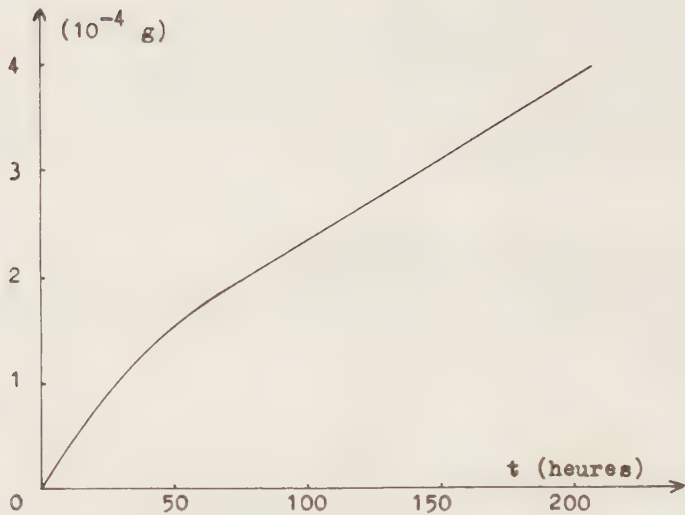


Figure : 57 - Quantité d'oxygène photosorbée en fonction du temps d'irradiation.

Il est également impossible d'envisager une étude du phénomène en fonction de la pression d'oxygène, car pour des pressions supérieures à 2 cm Hg, la quantité de gaz adsorbée restant la même, une telle étude nécessiterait un dispositif plus sensible que le manomètre utilisé. D'autre part, l'étude de la photodésorption nous a montré que, pour des pressions d'oxygène inférieures ou de l'ordre de 0,1 mm Hg, il ne se produit pas de fixation, mais au contraire, une photodésorption d'oxygène.

o
o o
o

CHAPITRE IV

MESURES COMPLEMENTAIRES EFFECTUEES A L'AIDE D'UNE BALANCE DE MAC BAIN -

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les variations de poids sont mesurées à l'aide d'une balance de Mc Bain (20), constituée par un ressort hélicoïdal de silice fondue dont la sensibilité est de 0,7825 mg/mm. Ce ressort est suspendu verticalement dans une enveloppe tubulaire à double paroi, entre lesquelles circule un courant d'eau dont la température est maintenue constante et égale à 20° C. Cette enveloppe se prolonge vers le bas par un tube de quartz, auquel elle est reliée par l'intermédiaire d'un rodage conique.

Une mince couche de fluorogermanate de magnésium, préalablement mis en suspension dans l'alcool méthylique RP, est déposée à l'aide d'un pinceau sur les deux faces d'une lame mince de quartz de 20 cm² de surface, et pesant 320 mg. Le poids de produit recouvrant la lame est de 150 mg environ, pour une surface de 40 cm².

Les variations de poids de la substance sont évaluées en mesurant à l'aide d'un cathétomètre, l'allongement du ressort auquel la lame est suspendue par des fils de quartz. Afin de rendre négligeables les corrections dues à la poussée d'Archimède, ces mesures sont effectuées sous une pression résiduelle de l'ordre de 10⁻⁶ mm Hg.

Le dépôt est irradié au moyen de deux brûleurs H.P.K. 125, placés chacun à 7,5 cm de la lame de quartz, de sorte que l'éclairement énergétique moyen de la poudre est environ 20 mW/cm², pour les radiations de longueur d'onde inférieure ou égale à 3650 Å.

II - VARIATIONS DE POIDS OBTENUES SOUS IRRADIATION

1°) Dégazage de l'échantillon

Les échantillons étudiés sont dégazés par chauffage à 100° C pendant une heure, sous une pression résiduelle de l'ordre de 10⁻⁵ à 10⁻⁶ mm Hg.

2°) Variations de poids obtenues par irradiation sous vide du dépôt

Les irradiations, effectuées sous une pression de 10⁻⁶ à 10⁻⁷ mm Hg, provoquent une variation du poids de l'échantillon assez importante. Ainsi sur l'une des couches examinées, la perte de poids était de 0,833 mg au bout de 110 heures. Il semblerait qu'alors, la diminution de poids et la quantité d'oxygène

désorbée varient moins rapidement avec le temps, et par suite que l'existence d'une limite se manifeste, sans que ce résultat puisse être regardé comme sûr, car il aurait fallu prolonger davantage l'irradiation.

3°) Mise en évidence de la fixation d'oxygène par le produit préalablement irradié sous vide

Les variations de poids qui ont été observées montrent qu'il est effectivement possible de fixer de l'oxygène sur l'échantillon, sous irradiation dans une atmosphère de ce gaz. Ainsi la couche qui présentait une perte de poids de 0,833 mg, après une exposition de 110 heures sous vide au rayonnement des brûleurs, a vu cette perte se réduire à 0,121 mg après 30 heures d'irradiation par le même rayonnement sous une pression de 160 mm Hg d'oxygène. Cette expérience ayant été arrêtée avant la fin du phénomène de photosorption, il n'est pas possible d'en conclure que la quantité d'oxygène photosorbée est supérieure ou inférieure à celle qui avait été préalablement photodésorbée, par contre on peut dire qu'elles sont du même ordre de grandeur.

CONCLUSION

Les expériences effectuées confirment l'existence d'un dégagement d'oxygène lorsqu'on soumet, sous vide, le fluorogermanate de magnésium à l'action d'un rayonnement ultraviolet de composition spectrale appropriée, ainsi que la fixation de ce même gaz par irradiation de la couche colorée sous une pression de 160 mm Hg.

Les résultats ainsi obtenus sont en accord avec les variations de pression observées au chapitre II. En effet, les surfaces irradiées étant identiques, on peut admettre en première approximation que le poids de poudre exposé au rayonnement est sensiblement le même dans les deux types d'expériences. Par ailleurs une même quantité d'énergie reçue par l'échantillon correspond à une irradiation de 150 heures dans le cas des mesures de variations de pression et de 18 heures dans le cas des mesures pondérales. Les poids d'oxygène désorbés sont respectivement dans ces conditions de 10^{-4} g et de $3,8 \cdot 10^{-4}$ g, ce qui est peu différent. Il est d'ailleurs possible que cette dernière valeur soit un peu forte, par suite du dégazage médiocre de la couche.

Les variations de poids observées au moyen de la balance de Mac Bain sembleraient indiquer que la quantité d'oxygène désorbée, est au moins égale à 0,5 % du poids de produit irradié puisque, aucune saturation du phénomène ne se manifeste de manière certaine quand le temps d'irradiation augmente.

QUATRIEME PARTIE

-O-O-O-

ESSAI D'INTERPRETATION

ESSAI D'INTERPRETATION

Les expériences décrites précédemment montrent clairement que l'oxygène qui est responsable des phénomènes observés, n'est pas simplement de l'oxygène physiquement adsorbé mais vraisemblablement de l'oxygène chimisorbé.

On sait en effet que des phénomènes du même genre, tout au moins en ce qui concerne la photoconductibilité et le dégagement d'oxygène, ont été observés sur l'oxyde de zinc (21) (22) et interprétés par MORRISSON (23). Ce dernier suppose que l'oxygène physiquement adsorbé constitue un accepteur de surface pour un électron de conduction (issu d'un niveau donneur constitué par un atome de zinc interstitiel dans le volume du cristal). L'atome d'oxygène ayant capturé un électron devient alors chimiquement adsorbé, l'ion O^- ainsi formé se trouve fortement lié au réseau par le champ des ions Zn^{+} . Cette énergie de liaison chimique est environ 100 fois supérieure à l'énergie de liaison physique qui est de l'ordre de 0,05 eV. MELNICK (24) suggère également que la photoconductibilité de ZnO peut être attribuée à la transformation par la lumière, de l'oxygène chimiquement adsorbé en oxygène neutre physiquement adsorbé, le mécanisme étant le suivant :

L'absorption d'un quantum crée une paire électron-trou, le trou migre vers la surface sous l'influence du champ de la barrière et se trouve neutralisé par un ion O^- ; l'oxygène devient alors physiquement adsorbé, tandis que l'électron libéré participe au photocourant.

Un autre mécanisme suppose l'ionisation directe des ions O^- par les photons incidents.

On peut penser qu'un mécanisme de même type se produit sous irradiation, dans le cas du fluorogermanate de magnésium. En effet, les radiations responsables de la désorption appartiennent sensiblement au même domaine spectral et, comparativement aux résultats obtenus par A. KOBAYASHI et S. KAWAJI (25) sur le sulfure de zinc, les quantités d'oxygène désorbées sont du même ordre de grandeur.

Formes sous lesquelles l'oxygène peut être chimisorbé

L'oxygène peut être chimisorbé sous les trois formes O_2^- , O^- et O^{2-} . TERENCE, PUTZEIKO et TAGANTZEV (26) admettent une affinité électronique de 1 eV pour la molécule d'oxygène. Selon BIELANSKI, l'adsorption sous les formes O^- et O^{2-} (cette dernière étant pratiquement synonyme de l'introduction d'oxygène dans le réseau) s'effectue suivant les réactions :



BIELANSKI admet également que le mécanisme de chimisorption le plus probable est celui qui conduit à la fixation de O^- .

I - PHOTODESORPTION

Suivant que l'excitation a lieu dans la bande remplie ou dans des centres qui peuvent être constitués par des défauts de réseau, on peut envisager deux modèles permettant d'expliquer le départ d'oxygène. Nous admettrons dans les deux cas le type de chimisorption le plus probable, à savoir sous forme d'ions O^- .

Premier modèle :

L'excitation se produit dans la bande remplie (figure 58), les photons incidents vont exciter un électron de cette bande dans un niveau d'énergie supérieure, le trou ainsi libéré migre vers la surface des grains où il sera fixé par un ion O^- ; l'oxygène devient alors physiquement adsorbé et par suite pourra se dégager.

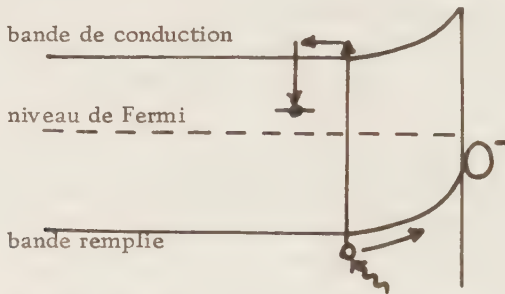


Figure : 58

Deuxième modèle

L'excitation a lieu au niveau de centres constitués par des défauts. L'électron se trouvera placé sur un niveau d'énergie supérieure alors que le trou lui, après avoir atteint la bande remplie dans laquelle il peut se déplacer, sera capturé comme précédemment par un ion O^- .

On peut d'ailleurs envisager deux mécanismes d'excitation suivant la nature des centres considérés.

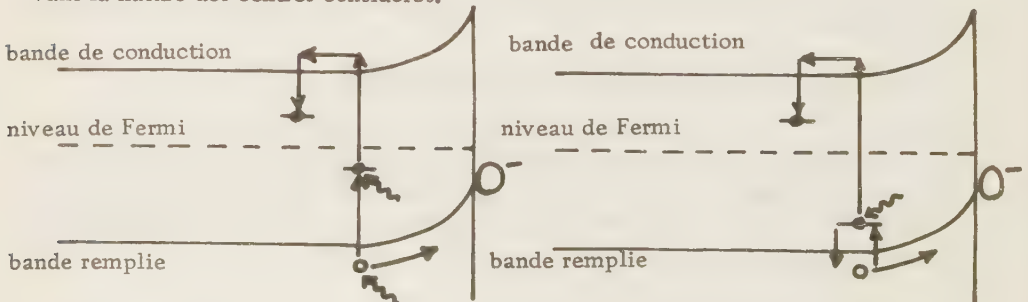


Figure : 59

Figure : 60

1°) Mécanisme d'excitation à deux quanta

L'absorption du rayonnement incident se produit dans des défauts éloignés de la bande remplie, et ne se trouvant pas en équilibre thermique avec elle. Dans ces conditions, on peut supposer que l'absorption d'un quantum par ce centre excitera l'électron dans un niveau d'énergie supérieure et que simultanément, l'absorption d'un second quantum dans la bande remplie, excitera un électron dans le défaut considéré qui maintenant est vide, alors que le trou sera capturé par l'oxygène chimisorbé (figure 59).

2°) Mécanisme d'excitation par un seul quantum

Les électrons des défauts considérés sont en équilibre thermique avec ceux de la bande remplie. L'absorption d'un seul quantum par ce centre suffira d'une part, à exciter un électron dans un niveau d'énergie supérieure et d'autre part, à libérer un trou (figure 60).

Influence de la durée d'irradiation

L'étude du spectre de réflexion diffuse montre que l'absorption au voisinage de 2500 Å, croît très rapidement avec le temps d'irradiation, et présente un début de saturation lorsque l'énergie reçue par la couche est au moins de 400 joules/cm². Au contraire, l'absorption dans le domaine voisin de 5000 Å varie à peu près linéairement avec le temps. Il semblerait donc qu'il faille considérer un spectre de centres, et que ceux dont l'énergie est la plus faible soient remplis les premiers, c'est-à-dire que leur probabilité de capturer un électron serait plus élevée que celle des niveaux d'énergie supérieure.

Comme nous l'avons vu, l'étude de la quantité d'oxygène désorbée en fonction du temps, varie plus lentement lorsque la couche a reçu une quantité d'énergie de 400 joules/cm². On pourrait expliquer ce phénomène en supposant que le rayonnement efficace est alors partiellement absorbé par les centres créés au début de l'irradiation.

Dans le cas de la sensibilisation, on est amené à penser qu'il existe une limitation de l'intensité du photocourant. En effet, l'expérience montre qu'on n'observe plus aucune variation du photocourant, si la quantité d'énergie reçue par la couche est de 200 joules/cm². Mais comme nous l'avons vu (cf. chapitre III - 1ère partie) la résistance de contact "grille-phosphor" et la polarisation jouent un rôle dans la photoconductibilité ; de plus, étant donné que l'excitation a lieu dans une couche superficielle très mince, il est possible que la charge d'espace soit assez importante dans cette région et intervienne pour limiter le photocourant.

On peut donc dire que, quel que soit le modèle considéré, l'irradiation sous vide du fluorogermanate de magnésium provoque un départ d'oxygène, et entraîne le peuplement de centres qui pourraient être responsables soit séparément soit simultanément, de la photoconductibilité et de l'absorption ; dans ce

dernier cas, l'étude de l'exaltation du photocourant montre que ces centres seraient situés au moins à 3,4 eV au-dessous de la bande de conduction. Toutefois, si les deux modèles proposés montrent que le dégagement d'oxygène peut expliquer à la fois, la coloration de l'échantillon et l'augmentation de sa photoconductibilité, il subsiste des divergences quand on examine l'efficacité des différentes radiations responsables de ces phénomènes et l'influence de la pression d'oxygène.

1°) Efficacité des radiations incidentes

L'expérience montre en effet que les radiations de longueur d'onde supérieure à $2600 \text{ \AA}$, n'ont qu'une faible aptitude à produire la coloration et la désorption d'oxygène, alors qu'elles provoquent une exaltation notable de la photoconductibilité de l'échantillon.

Une hypothèse compatible avec le modèle d'absorption du rayonnement dans des centres ne se trouvant pas en équilibre thermique avec la bande remplie, consisterait à penser que ces radiations ont une énergie insuffisante pour exciter un électron de la bande remplie, et par suite pour libérer un trou. Elles pourraient en revanche, exciter les électrons des défauts dans des niveaux d'énergie supérieure qui seraient responsables de l'accroissement de photoconductibilité.

2°) Influence de la pression d'oxygène

Comme nous l'avons vu précédemment, l'irradiation d'une couche sensibilisée sous une pression d'oxygène de 10^{-2} mm Hg, conduit à une diminution du photocourant, alors qu'il se produit simultanément un dégagement d'oxygène et une coloration de l'échantillon.

En fait, l'expérience montre que si, à partir d'une couche préalablement exposée pendant 100 heures au rayonnement du brûleur sous une pression de 10^{-5} mm Hg, on introduit de l'oxygène sous une pression de 10^{-2} mm Hg et qu'on l'irradie à nouveau, on observe une diminution de pression d'environ $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg durant les deux premières heures d'irradiation. Si la durée de l'exposition croît, la pression croît également suivant la loi linéaire habituelle.

Ce résultat tend à prouver qu'aux pressions voisines de $\frac{1}{100}$ mm Hg, où l'on observe encore la photodésorption de l'oxygène, il existe à la surface des grains une concentration d'oxygène chimisorbé en équilibre avec la pression extérieure. Il semble enfin que les deux modèles envisagés soient trop simples pour permettre d'interpréter entièrement les phénomènes observés.

II - PHOTOSORPTION

L'irradiation du produit en atmosphère d'oxygène a pour effet de fixer ce dernier qui, étant primitivement adsorbé physiquement joue le rôle de piège à électrons. La libération des électrons peut se faire suivant deux mécanismes ; le premier consiste simplement dans l'excitation directe des électrons qui se

trouvent dans les centres peuplés par l'irradiation sous vide ; le deuxième fait au contraire intervenir la création de paires "électron-trou", soit à partir de la bande fondamentale, soit par l'intermédiaire des défauts, comme nous l'avons envisagé dans le cas de la photodésorption. Le fait que les radiations les plus efficaces, qu'il s'agisse des phénomènes de sensibilisation ou de désensibilisation, soient celles dont la longueur d'onde est inférieure à $3150 \text{ \AA}$, serait en faveur de l'hypothèse d'un mécanisme indirect. Néanmoins, l'aptitude des radiations de grande longueur d'onde à désensibiliser les échantillons, laisserait supposer que les deux mécanismes interviennent simultanément.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'irradiation du produit vierge, dans l'air ou en atmosphère d'oxygène sous une pression suffisante, se traduit par une réduction du photocourant, et la création d'une faible absorption supplémentaire dans la partie visible du spectre. Ces deux phénomènes sont vraisemblablement dus à la fixation d'oxygène dans les défauts du réseau, ce qui, vu la complexité du produit étudié, paraît vraisemblable. On conçoit dans ces conditions que l'état obtenu après désensibilisation ou blanchiment optique ne corresponde pas à celui de la couche vierge, mais à celui de cette même couche irradiée dans l'air. Seul un chauffage de l'échantillon à 500°C pendant quelques minutes, permettrait de rétablir la concentration d'équilibre d'oxygène chimisorbé correspondant au produit vierge.



CONCLUSION

Le fluorogermanate de magnésium est un matériau peu photoconducteur dont il est possible par irradiation ultraviolette prolongée sous vide, d'augmenter notablement la photoconductibilité. L'irradiation a également pour effet d'accroître le facteur spectral d'absorption du produit. Cette absorption supplémentaire étant sélective, l'échantillon irradié prend une couleur brunâtre. On observe enfin simultanément une diminution de l'émission de luminescence (27) et un dégagement d'oxygène dont la masse est au moins $\frac{5}{1000}$ de celle de l'échantillon.

On peut admettre que l'oxygène dégagé était primitivement chimisorbé à la surface des grains. Son départ pourrait avoir lieu par capture de trous photoexcités, et simultanément se produiraient des électrons libres qui viendraient se fixer dans des lacunes d'ions négatifs (oxygène ou fluor). Les centres de couleur ainsi créés seraient responsables de l'augmentation d'absorption. L'accroissement de la photoconductibilité serait dû, pour une part, à l'abaissement des barrières de potentiel provoqué par le départ de l'oxygène, et également au remplissage des centres qui, lorsqu'ils étaient vides pouvaient jouer soit le rôle de pièges, soit celui de centres de recombinaison. Une fois remplis, ces centres peuvent au cours de la photoexcitation libérer les électrons qu'ils ont fixés, ce qui expliquerait le déplacement du côté des grandes longueurs d'onde de l'efficacité des radiations responsables de la photoexcitation, que l'on a observé après irradiation du produit dans le vide. Quant à la diminution de l'émission de luminescence du fluorogermanate activé, elle pourrait être simplement due à la création des centres de couleur, ceux-ci absorbant les photons aux dépens des ions manganèse.

Dans tous les cas, les radiations les plus actives sont celles dont la longueur d'onde est inférieure à 3000 Å. Toutefois, les radiations de longueur d'onde comprise entre 2600 et 3650 Å, sont beaucoup moins efficaces pour produire la coloration et la photodésorption que pour accroître la photoconductibilité.

Le produit reprend, après irradiation dans l'air à la pression atmosphérique ou en atmosphère d'oxygène, sous une pression supérieure à 0,1 mm Hg, les propriétés du produit vierge préalablement irradié dans l'air, mais non celles du produit initial, c'est-à-dire que le photocourant est plus faible et qu'il subsiste une légère absorption dans la partie visible du spectre. Il semble donc que l'échantillon fixe par irradiation, davantage d'oxygène que n'en contenait le produit vierge ; seul un chauffage de l'échantillon à 500° C dans l'air, permet de rétablir la concentration d'oxygène chimisorbé du produit initial.

Le domaine de pression d'oxygène critique pour lequel il n'est plus possible de produire les phénomènes observés ou de les détruire, paraît très étroit et voisin de 0,1 mm Hg. Toutefois, en ce qui concerne la photoconductibilité, il existe pour chaque pression, un état d'équilibre intermédiaire entre ceux

de la couche totalement désensibilisée ou complètement sensibilisée, et d'autant plus proche de ce dernier que la pression d'oxygène est plus faible.

L'influence du manganèse se traduit par une fixation d'oxygène plus importante, sous irradiation du produit vierge dans l'air, due vraisemblablement à la transformation des centres Mn^{2+} en centres Mn^{4+} . De plus l'absorption du fluorogermanate activé est très importante au-dessous de 3500 Å ; aussi l'irradiation sous vide ne produit-elle qu'une faible absorption supplémentaire, et la sensibilisation demande-t-elle un temps plus long, puisqu'une faible partie seulement du rayonnement excitateur est efficace.

L'étude de la photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium avec ou sans manganèse, après sensibilisation, montre que les photocourants sont des photocourants primaires, et que leur intensité dépend non seulement de la tension appliquée et du rayonnement excitateur, mais également d'autres facteurs tels que la nature du contact "grille-phosphor", les barrières de potentiel inter-grains et la polarisation créée par la passage du photocourant. En outre, ce dernier se trouve vraisemblablement limité par un effet de charge d'espace due au fait que l'excitation a lieu dans une couche très mince du phosphor. Ce sont enfin les radiations de longueur d'onde inférieure à 3000 Å qui sont responsables de l'exaltation du photocourant ; on a néanmoins décelé un léger effet jusqu'à 3650 Å.

L'étude des propriétés optiques du fluorogermanate de magnésium chauffé sous vide, montre que pour les températures supérieures à 250° C, il se produit un dégagement d'oxygène accompagné d'une augmentation de l'absorption de l'échantillon. Ce dernier prend une teinte grise, qui est vraisemblablement due au germanium ou au magnésium en excès dans le réseau.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons proposé un essai d'interprétation des phénomènes observés. Nous avons supposé que le rayonnement incident a pour effet de créer dans le cristal, des paires de porteurs libres ; les électrons peuplent les centres, alors que les trous sont fixés par l'oxygène chimisorbé, ce qui entraîne le dégagement de ce dernier lorsque l'échantillon se trouve dans le vide. Toutefois, ce modèle est probablement trop simple, car s'il permet d'interpréter la plupart de nos résultats, certains d'entre eux qui concernent notamment la photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium ne sont pas totalement expliqués.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. JANIN et L. COTTON - C.R. Acad. Sci. 243, 1956, p. 580-582.
- (2) L. COTTON - Thèse de Doctorat, Lyon 1958.
- (3) J. JANIN et R. CHAMBLAS - Annales de l'Université de Lyon. B.
Sciences Physiques et Chimiques - XIII, 1962,
p. 41-55.
- (4) M. BARLAND - Thèse Doctorat Troisième Cycle (Physique Supérieure)
Lyon, Octobre 1959.
- (5) G. DEJARDIN, J. JANIN et M. DAILLER - C.R. Acad. Sci. 252, 1961,
p. 400-402.
- (6) G. DEJARDIN, J. JANIN et M. DAILLER - C.R. Acad. Sci. 255, 1962,
p. 1601-1603.
- (7) G. DEJARDIN, J. JANIN et M. DAILLER - Bulletin of the American
Physical Society - Series II, vol. 7, n° 1, 1962,
p. 70.
- (8) Donald A. MELNICK - J. Chem. Physics, vol. 26, n° 5, 1957,
p. 1136-1147.
- (9) H. KALLMANN - J.R. FREEMAN - Phys. Rev., vol. 109, n° 3, 1958,
p. 721-729.
- (10) H. KALLMANN, B. KRAMER, P. MARK - Phys. Rev. vol. 109, n° 5,
1958, p. 1506-1508.
- (11) M. DAILLER - Thèse Doctorat Troisième Cycle (Physique Supérieure)
Lyon, Mars 1962.
- (12) H. KALLMANN, B. ROSENBERG - Phys. Rev., vol. 97, 1954, p. 1596-
1610.
- (13) R. H. BUBE - Photoconductivity of Solids, John Wiley & sons, New-York,
1960.
- (14) A.B. SCOTT and William A. SMITH - Phys. Rev., vol. 83, n° 5,
1951, p. 982-986.
- (15) DELBECQ, PRINGSHEIM and YUSTER - J. Chem. Physics, vol. 19, n° 5,
1951, p. 574-577.
- (16) L. SUCHOW - The Electrochem. Soc., vol. 10, n° 1, 1961, abstract
number 23.

- (17) B.M. GUGEL, M.M. SAPOCNIK - Svetotechnika 5 (1959) H. 4
S : 18-23 DK 621-327
- (18) P.D. JOHNSON - Jour. of Appl. Phys., vol. 32, n° 1, 1961, p. 127-128.
- (19) J. DELAFOSSE et G. MONGODIN - Le Vide, n° 92, 1961, p. 62.
- (20) J.W. Mc BAIN and A.M. BAKR - J. Am. Chem. Soc., 48, 1926, p. 690
- (21) P. BEVAN, J. ANDERSON - Discussions of Faraday Soc., 8, 1950, p. 246.
- (22) D.B. MEDVED - J. Chem. Physics 28, 1958, p. 870.
- (23) S.R. MORRISSON, Advances in Catalysis 7, 1955, p. 249.
- (24) D.A. MELNICK - J. Chem. Physics 26, 1957, p. 1136.
- (25) A. KOBAYASHI, S. KAWAJI - J. Chem. Phys. 24, 1956, p. 907.
- (26) A. TERENCE, E. PUTZEIKO, K. TAGANTZEV - Colloques internationaux
du Centre National de la Recherche Scientifique
LXXII - Paris, 21/26 Mai 1956, p. 42-47.
- (27) J.C. SOUILLAT - Thèse Doctorat Troisième Cycle (Physique Supérieure)
Lyon, Mars 1962.

o
o o
o

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION	
PREMIERE PARTIE - Etude de la photoconductibilité	1
CHAPITRE I - Description du dispositif destiné à l'étude de la photoconductibilité	3
CHAPITRE II - Phénomènes de sensibilisation et de désensibilisation	9
CHAPITRE III - Propriétés de la couche sensibilisée	15
CHAPITRE IV - Etude de la sensibilisation et de la désensi- bilisation en fonction de la pression d'oxy- gène et de l'éclairement énergétique	20
CHAPITRE V - Etude spectrale de la sensibilisation et de la désensibilisation	27
DEUXIEME PARTIE - Etude de la formation des centres de couleur . . .	41
CHAPITRE I - Dispositif expérimental	43
CHAPITRE II - Phénomènes de coloration et de blanchiment Influence de l'atmosphère dans laquelle est placé l'échantillon	45
CHAPITRE III - Etude de la coloration et du blanchiment en fonction de la durée d'irradiation, de l'in- tensité et de la longueur d'onde du rayon- nement incident	51
CHAPITRE IV - Influence du manganèse sur la coloration . .	61
CHAPITRE V - Etude du spectre de réflexion diffuse du fluorogermanate de magnésium sans acti- vateur, chauffé dans le vide.	64
TROISIEME PARTIE - Etude de la photodésorption et de la photosorp- tion d'oxygène	73
CHAPITRE I - Description du dispositif expérimental . . .	75
CHAPITRE II - Etude de la photodésorption	79
CHAPITRE III - Mise en évidence de la fixation d'oxygène par le fluorogermanate de magnésium	88
CHAPITRE IV - Mesures complémentaires effectuées à l'aide d'une balance de Mac Bain	93
QUATRIEME PARTIE -Essai d'interprétation	99
CONCLUSION	102
BIBLIOGRAPHIE	104

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

EFFET PHOTOELECTROMAGNETIQUE.

Vu :

Les membres du Jury,

MM. G. DEJARDIN

J. JANIN

S. TEICHNER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 18 Avril 1963

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Avril 1963

LM
99, Av. de Saxe, LYON